



Un nouveau descripteur de la réactivité chimique : étude théorique et applications à la sélectivité de quelques réaction chimiques

Christophe Morell

► To cite this version:

Christophe Morell. Un nouveau descripteur de la réactivité chimique : étude théorique et applications à la sélectivité de quelques réaction chimiques. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00263564

HAL Id: tel-00263564

<https://theses.hal.science/tel-00263564>

Submitted on 12 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE
présentée par

Christophe MORELL

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et du 30 Mars 1992)

(Spécialité: Chimie et Sciences du Vivant)

**UN NOUVEAU DESCRIPTEUR DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE:
ÉTUDE THÉORIQUE ET APPLICATIONS À LA SÉLECTIVITÉ DE
QUELQUES RÉACTIONS CHIMIQUES**

Date de soutenance: 31 Octobre 2006

Composition du jury:

Mr. P. AYERS	Assistant-Professeur (Mc Master University, Canada)
Mr. H. CHERMETTE	Professeur (Université de Lyon 1)
Mr. P. GEERLINGS	Professeur (Vrije Universiteit Brussels, Belgium)
Mr. A. GRAND	Professeur (Université de Grenoble)
Mr. A. TORO-LABBE	Professeur (Pontificia Universidad Catolica, Santiago, Chile)
Mr. A. VELA	Directeur de Recherche CINVESTAV (Mexico)

Thèse préparée au sein en collaboration entre :
le laboratoire des Lésions des Acides Nucléiques du CEA-Grenoble
et la laboratoire de Quimica Teorica y Computational PUC- Chile

à Julie, Maxime et Mathilde

Avant de décrire le travail de recherche que j'ai effectué dans le laboratoire des Lésions des Acides Nucléiques du Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble, je tiens à exprimer mes remerciements à un certain nombre de personnes.

Je remercie Madame P. Maldivi de m'avoir accueilli au sein de son service.

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance à Monsieur A. Grand et à Monsieur A. Toro-Labbé. Dans ce contexte particulier, où mes activités professionnelles m'ont laissé peu de temps pour la recherche, ils ont réussi à diriger mes travaux avec beaucoup de compétence, et de disponibilité. Leurs constants encouragements ont grandement contribué au bon déroulement de ce travail.

Je remercie Messieurs Chermette et Geerlings d'avoir accepté la difficile tâche d'être rapporteurs de ce travail et d'accepter de le juger. Je remercie également Monsieur Vela et Monsieur Ayers pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir accepté d'être membres du jury de thèse.

Je remercie l'ensemble de l'équipe du laboratoire des Lésions des Acides Nucléiques, et en particulier Monsieur J. Cadet dont la conversation est souvent passionnante. Je remercie aussi particulièrement Madame Z. Termache d'avoir cherché à faciliter toutes mes démarches administratives au CEA.

Je remercie chaleureusement Julie, ma femme, pour son soutien, sa compréhension et sa patience durant toutes ces années. Sans son aide, ce travail n'aurait pas pu être réalisé.

Enfin, je remercie mes parents et mes sœurs. Leur soutien et leur confiance en moi m'ont permis d'atteindre un de mes buts.

*La devise de tout philosophe de la nature devrait être : rechercher la
simplicité, puis s'en méfier.*

Whitehead

Sommaire :

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. LES METHODES QUANTIQUES.....	6
1. INTRODUCTION.	6
2. LES METHODES AB INITIO	8
<i>Equations de Hartree-Fock.....</i>	<i>8</i>
<i>La correction perturbative de Moller-Plesset.....</i>	<i>14</i>
<i>Les fonctions de bases.....</i>	<i>17</i>
2. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE.....	20
2.1. <i>L'énergie DFT.....</i>	<i>21</i>
2.2. <i>L'approximation locale.....</i>	<i>23</i>
2.3. <i>Les corrections non-locales.....</i>	<i>25</i>
2.4. <i>Les fonctionnelles hybrides.....</i>	<i>26</i>
3. DETERMINATION DES PROPRIETES D'UN SYSTEME.....	27
3.1. <i>Les propriétés électroniques.....</i>	<i>28</i>
3.2. <i>Le moment dipolaire.....</i>	<i>28</i>
3.3. <i>Analyse de populations.....</i>	<i>29</i>
3.4. <i>Le potentiel électrostatique.....</i>	<i>30</i>
4. CONCLUSION.....	31
CHAPITRE 2. REACTIVITE CHIMIQUE DANS LE CADRE CONCEPTUEL DE LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE.	34
1. INTRODUCTION.....	34
2. LES FONDEMENTS DE LA DFT	35
2.1. <i>Le premier théorème de Hohenberg et Kohn.....</i>	<i>35</i>
2.2. <i>Le second théorème de Hohenberg-Kohn.....</i>	<i>37</i>
3. LES DESCRIPTEURS DE LA DFT CONCEPTUELLE.....	38
3.1. <i>Les dérivées de l'énergie dans l'ensemble canonique.....</i>	<i>38</i>
3.2. <i>Les grandeurs globales.....</i>	<i>40</i>
3.2.1. <i>Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ).....</i>	<i>40</i>
3.2.2. <i>La dureté (η) et Mollesse (S).....</i>	<i>41</i>
3.2.3. <i>L'indice d'électrophilie.....</i>	<i>44</i>
3.3. <i>Les grandeurs locales.....</i>	<i>45</i>
3.3.1. <i>Les fonctions de Fukui.....</i>	<i>45</i>
3.3.2. <i>Dureté et mollesse locale.....</i>	<i>48</i>
4. PRINCIPES DE REACTIVITE.....	49
4.1. <i>Principe de Sanderson d'égalisation des électronégativités.....</i>	<i>49</i>
4.2. <i>Le principe des acides durs et mous (HSAB).....</i>	<i>51</i>
4.3. <i>Le principe de dureté maximum.....</i>	<i>53</i>
5. THEORIE CINETIQUE DE LA REACTIVITE CHIMIQUE.....	54
5.1. <i>Le transfert de charge entre deux molécules.....</i>	<i>55</i>
5.2. <i>Energie d'interaction.....</i>	<i>56</i>
5. CONCLUSION.....	60

CHAPITRE 3. UN NOUVEAU DESCRIPTEUR DUAL DE SELECTIVITE.....	66
1. INTRODUCTION.	66
2. DEFINITION ET PROPRIETES MATHEMATiques DU DESCRIPTEUR DUAL.	68
2.1 Définition physique et normalisation du descripteur.....	68
2.2 Relations avec les fonctions de Fukui.....	69
2.3 Expression approximative et encadrement du descripteur dual.....	72
2.3 Analyse du terme d'interaction covalent.....	74
2.3.1 Les termes B et E	76
2.3.2 Les termes D et G	77
2.3.3. Les termes C et F	77
2.3.4. Optimisation du numérateur.....	79
3. RELATION ENTRE LE DESCRIPTEUR ET LA CONTRIBUTION COVALENTE DE L'ENERGIE.....	81
4. ET LE PRINCIPE DE DURETE MAXIMUM.....	83
4.1 Approche d'un ion.....	84
4.2 Approche d'une molécule neutre.....	85
5. LE CRITERE DE SELECTIVITE.....	90
6. CONCLUSION.....	91
 CHAPITRE 4. QUELQUES REACTIONS DE CHIMIE ORGANIQUE REVISITEES.....	94
1. INTRODUCTION.....	94
2. DETAILS CALCULATOIRES.....	96
3. L'ADDITION REGIOSELECTIVE SUR LA DOUBLE LIAISON DES ALCENES : LA REGLE DE MARKOVNIKOV.....	96
4. L'ADDITION DE BORANES SUR LES ALCENES : UNE APPLICATION PARTICULIERE DE LA LOI DE MARKOVNIKOV.....	100
5. REGIO ET STEREO SELECTIVITE DE LA CYCLOADDITION DE DIELS-ALDER.....	103
5.1 Régiosélectivité.....	103
5.2 Stéréosélectivité.....	113
5.2.1 Cas de la réaction entre un cyclopentadiène et un cyclopentène.....	113
5.2.1 Cas de la réaction entre deux cyclopentadiènes.....	114
6. REGIOSELECTIVITE DE LA SUBSTITUTION ELECTROPHILE AROMATIQUE. (SEA).....	116
7. REACTIVITE DES COMPOSES CARBONYLES.....	118
8. REACTIVITE DES ENOLATES.....	125
9. CONCLUSION.....	127
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	131

Introduction

Comparée à l'astronomie ou à la mécanique¹, la chimie est une science relativement nouvelle. Cependant depuis les premières expériences de Lavoisier, ces progrès ont été si fulgurants, les découvertes si nombreuses et si variées, que les chimistes du XIX^{ème} siècle ont été progressivement amenés à se spécialiser. Dès lors cette science s'est subdivisée en différentes disciplines, telles la chimie organique, la chimie minérale, ou encore la chimie physique². Plus tard, le début du XX^{ème} siècle, voit l'explosion du paradigme de la physique classique qui permet l'émergence de nouvelles disciplines³ : les champs d'investigations s'étendent. La connaissance de plus en plus précise de la structure de la matière et des principes physiques à l'échelle atomique, va conduire à une meilleure compréhension des effets microscopiques qui régissent les processus chimiques. Paradoxalement, c'est après plus d'un siècle d'existence que la chimie dispose enfin des moyens d'explorer l'objet même de son étude : les molécules et leurs transformations. Et pourtant l'idée même d'atomes et de molécules s'est difficilement imposée aux chimistes. Ainsi, pour Berthelot le système atomique n'est qu'un "*roman ingénieux*". Néanmoins, la synergie entre le raffinement des moyens techniques d'études des particules et les évolutions théoriques, va amener de très rapides progrès dans la compréhension de la physique des systèmes électroniques et une description des atomes et des molécules en termes de fonction d'onde va rapidement s'imposer.

La fonction d'onde est bien trop mathématique pour que son interprétation physique soit aisée⁴. C'est pourquoi, afin de mieux comprendre les résultats théoriques, des concepts qualitatifs tels que l'électronégativité⁵ ou la valence⁶, vont très tôt être proposés. C'est ainsi

que tout au long du XX^{ème} siècle, parallèlement aux méthodes théoriques quantitatives de plus en plus précises, les chimistes théoriciens auront besoin de développer des concepts qui leur permettent de rationaliser leurs résultats. Deux de ces concepts émergent dans les années 1950 et 1960 : la théorie des orbitales frontières et le principe des acides durs et mous. Même s'ils semblent très éloignés, ils vont s'avérer intimement liés.

La théorie des orbitales frontières⁷ est une simplification de la théorie des perturbations qui attribue à certaines fonctions d'ondes monoélectroniques ou orbitales, une importance particulière sur la réactivité d'une molécule. L'orbitale qui décrit les électrons les plus énergétiques caractérise la nucléophilie d'un atome ou d'une molécule, tandis que l'électrophilie est attribuée à l'orbitale vacante de plus basse énergie. Un des plus grands succès de la théorie des orbitales frontières est sans doute la compréhension des réactions qui étaient dites « sans mécanismes »⁸ par les chimistes organiciens ; les réactions d'électrocyclisation en sont un exemple. Cette réussite sera couronnée par l'attribution conjointe à Roald Hoffmann et à Kenichi Fukui du prix Nobel de chimie en 1981.

La théorie des acides et des bases durs et mous (HSAB) a été proposée par Ralf Pearson⁹ en 1963 pour rationaliser la réactivité des acides et des bases de Lewis. Elle a été rapidement généralisée à l'ensemble des molécules qui sont classées en quatre catégories selon des critères physiques comme la taille, la polarisabilité, ou le potentiel redox. Le principe HSAB affirme que les substances de caractère identique préfèrent réagir entre elles. Ainsi un acide dur réagira principalement avec une base dure plutôt qu'avec une base molle. Ce concept de dureté ou de mollesse est considéré comme l'un des plus intéressants du 20^{ème} siècle. Néanmoins, il a longtemps souffert d'une définition physique peu précise et non

quantifiable. En outre, la compréhension des lois physiques qui régissent ce principe n'a été clairement établie que très récemment¹⁰.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été le paradigme d'unification de ces concepts. Cette théorie dont les fondements mathématiques sont dus à Walter Kohn¹¹, substitue la densité électronique aux fonctions d'onde. Il est intéressant de constater qu'une fois encore, c'est sous l'impulsion d'une nouvelle méthode de calcul que les concepts chimiques du début et du milieu du XX^{ème} siècle ont été rationalisés. C'est ainsi que ces vingt dernières années, sous l'impulsion principale de Robert Parr, une nouvelle discipline est apparue qui donne une représentation de caractère très thermodynamique de la réactivité chimique. Dans ce cadre conceptuel, la plupart des indices de réactivité et de sélectivité ont naturellement trouvé leur place. Ainsi, l'électronégativité et la dureté ont été strictement définies comme les dérivées premières et secondes de l'énergie par rapport au nombre de particules. De plus, de nombreux principes ont aussi pu être démontrés, comme le principe HSAB, le principe d'égalisation des électronégativités de Sanderson¹² et le principe de dureté maximum (PMH). Cette branche conceptuelle de la DFT a obtenu de nombreux succès pratiques dans l'étude de la chimie organique et minérale, mais aussi en toxicologie et en catalyse. Néanmoins, certains mécanismes qui avaient été rationalisés par la théorie des orbitales frontières, ne pouvaient l'être dans le cadre conceptuel de la DFT. En effet, lors du passage de la fonction d'onde à la densité électronique, l'information sur la phase de l'onde est perdue. C'est pourquoi les interactions en opposition de phase entre fonctions d'onde, qui sont déstabilisantes, n'ont pas encore d'équivalent en DFT.

Ce travail de thèse a pour objet de rechercher une traduction de ces interactions déstabilisantes dans le cadre de la DFT. Un nouveau descripteur dual de réactivité a été défini.

Il associe le concept de sélectivité avec le principe de dureté maximum et permet d'analyser à la fois les interactions stabilisantes et déstabilisantes qui se développent entre deux réactifs.

Cette thèse est donc organisée de la manière suivante, le premier chapitre est dédié aux méthodes quantiques. Tous les modèles qui ont été utilisés dans ce travail y sont présentés. Le second chapitre présente le cadre conceptuel de la DFT et son application à l'étude de la réactivité chimique. Dans le troisième chapitre les fondements théoriques du nouveau descripteur dual de réactivité sont exposés. La relation entre le descripteur dual, et les fonctions de Fukui est analysée. Il est aussi démontré que le descripteur dual est naturellement lié à l'énergie d'interaction entre deux molécules, et au principe de dureté maximum. Le chapitre suivant est dédié au test de ce descripteur sur une grande variété de réactions classiques en chimie organique. Finalement, une conclusion et des perspectives sont proposées.

¹ Élément d'histoire des sciences, M. Serres, Bordas.

² Histoire de la Chimie, B. Vidal, Collection "Que sais-je", Presses Universitaires de France.

³ La structure des révolutions scientifiques, T.S. Kuhn, Flammarion

⁴ Erwin with his psi, can do calculation quite a few. But one thing has not been seen just what does psi really mean., Walter Huckel.

⁵ Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 782.

⁶ Lewis, G.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762-785.

⁷ Fukui, K.; Yonezawa, T; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1952**, 722, 20

⁸ Introduction à la chimie moléculaire, Nguyễn Trong Anh, Ellipses.

⁹ Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533

¹⁰ Ayers, P. W.; Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, 126, 194107

¹¹ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136,B864

¹² Sanderson, R.T. *Science* **1951**, 114, 670

Ici au contraire (de la physique), on ne doit pas craindre de garantir que si, par une aberration heureusement presque impossible, l'emploi de l'analyse mathématique acquérait jamais, en chimie, une semblable prépondérance, il déterminerait inévitablement, et sans compensation, dans l'économie entière de cette science, une immense et rapide rétrogradation, en substituant l'empire des conceptions vagues à celui des notions positives, et un facile verbiage algébrique à une laborieuse exploration des faits

Comte

Chapitre 1. Les méthodes quantiques

1. Introduction.

Les propriétés électroniques d'un système moléculaire sont maintenant calculables avec une très grande précision¹. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numériques des équations de la mécanique quantique permettent d'obtenir des résultats numériques très comparables à ceux mesurés lors des expériences. Il est possible d'avoir accès avec une très grande précision à l'ensemble des propriétés électroniques des systèmes chimiques et de calculer leurs variations le long des chemins de réaction. C'est ainsi qu'il est envisageable de réaliser des expériences dites "in silico" dans lesquelles, les réactions chimiques sont simulées sur ordinateurs, et de pouvoir visualiser les réactifs, les produits, leur trajectoire d'approche, ou bien encore l'état de transition. Il est également possible de calculer les énergies des différentes formes moléculaires qui composent les chemins de réactions et ceci même dans le cas états électroniques excités. Par conséquent, les surfaces d'énergie potentielle sont visualisables, et les énergies de états de transitions sont comparables, ce qui permet de calculer les différentes constantes de vitesse. Toutes les phases physico-chimiques sont accessibles aux études. A l'aide de méthode dites de continuums polarisables, ou en incluant explicitement les molécules de solvant, les réactions chimiques des espèces dissoutes sont modélisables.

Il existe deux grandes théories quantiques qui donnent accès à de tels résultats. La première, et la plus ancienne, est basée sur l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger n'a pas de solutions analytiques. C'est pourquoi de nombreuses approximations

ont été proposées pour résoudre numériquement cette équation. Certaines méthodes utilisent des résultats expérimentaux pour paramétrer les atomes, c'est pour cette raison qu'elles sont dites « semi-empiriques ». D'autres, au contraire, se basent sur l'application stricte des lois fondamentales de la physique, elles sont donc appelées méthodes " ab initio ". Dans toutes ces méthodes, la variable de base est la fonction d'onde monoélectronique. Néanmoins, le nombre de fonctions d'ondes à prendre en compte pour des systèmes étendus, rend son application coûteuse pour des molécules complexes.

La fonctionnelle de la densité électronique (DFT) initiée par W. Kohn, dans les années 60, utilise la densité électronique comme variable de base. Quel que soit le système étudié, une seule densité électronique caractérise le système. Cette dernière théorie est donc plus pratique et plus rapide, ce qui entraîne la possibilité d'étudier plus facilement des systèmes complexes. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique acquiert donc naturellement une place de plus en plus importante dans les publications théoriques².

Ce chapitre a donc pour but de présenter ces deux grands modèles théoriques ainsi que les méthodes qui permettent d'extraire les propriétés électroniques du système. Seules les méthodes utilisées dans ce travail seront présentées.

2. Les méthodes ab initio

2.1 Equations de Hartree-Fock

L'équation de Schrödinger³ non relativiste décrivant la structure électronique d'une molécule dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer⁴ c'est à dire à géométrie fixe, s'écrit:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.1)$$

L'hamiltonien total employé pour décrire le système est défini de la manière suivante (en unités atomiques):

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^n \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (1.2)$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (1.3)$$

La valeur propre E de l'équation (1.1) correspond donc à l'énergie totale du système et contient l'énergie cinétique T des électrons, l'énergie d'interaction U_{ne} entre les noyaux et les électrons, les énergies de répulsion électronique et nucléaire U_{ee} et U_{nn} . Une solution exacte de l'équation (1.1) est impossible pour des systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre des procédures simplificatrices afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

Il est important de rappeler que le mouvement de chaque électron est corrélé avec celui de tous les autres. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se mouvant au sein d'un potentiel moyen

causé par la présence de ces partenaires supposés fixes. Cette première simplification est appelée principe du champ auto-cohérent. La méthode dite de Hartree-Fock^{5,6} tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule. Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie qui impose à la fonction d'onde Ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de cette fonction d'onde est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater⁷. Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques appelées spin orbitales et s'applique aux systèmes à couches fermées, c'est-à-dire comportant un nombre pair d'électrons. Chaque spin orbitale est le produit d'une fonction spatiale ϕ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre exclusivement deux valeurs opposées notées α et β . La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est de ce fait symétrique par rapport à ces deux valeurs et il devient possible de décrire une paire d'électrons en fonction d'une même orbitale ϕ_i . De cette manière, le déterminant polyélectronique associé au système est constitué de $N/2$ orbitales $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}\}$ et le principe d'exclusion de Pauli⁸ est vérifié car deux spin orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc:

$$\Psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \alpha(1) & \phi_1 \beta(1) & \dots & \phi_{n/2} \alpha(1) & \phi_{n/2} \beta(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1 \alpha(n) & \phi_1 \beta(n) & \dots & \phi_{n/2} \alpha(n) & \phi_{n/2} \beta(n) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

Le formalisme permettant l'obtention d'une telle fonction d'onde Ψ est appelé Hartree-Fock Restreint (noté communément RHF).

La théorie de Hartree-Fock se base sur le principe variationnel⁹ dont l'énoncé peut prendre la forme suivante :

" pour toute fonction d'onde normalisée, antisymétrique Ψ , la valeur de l'énergie attendue sera toujours supérieure à l'énergie de la fonction exacte Ψ_0 ou encore $\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$ où E_0 est la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte $|\Psi_0\rangle$."

De cette manière, le déterminant de Slater optimal Ψ_{HF} est obtenu en minimisant le terme $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$. A partir de la fonction d'onde définie en (1.4), on aboutit, pour les orbitales ϕ_i , à des équations monoélectroniques de la forme:

$$f(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (1.5)$$

$$f(1) = h(1) + V_{eff}(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (1.6)$$

L'indice 1 représente la position d'un électron et insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs. Le terme V_{eff} , de l'expression (1.6) représente le potentiel moyen dans lequel se déplace chaque électron. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb J_a et d'échange K_a , définis de la manière suivante:

$$\begin{aligned} J_a(1) &= \int \frac{\phi_a^*(2)\phi_a(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \\ K_a(1)\phi_i(1) &= \left[\int \frac{\phi_a^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}} d\mathbf{r} \right] \phi_a(1) \end{aligned} \quad (1.7)$$

Ainsi, il est possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h , J et K :

$$E^{RHF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.8)$$

Les équations de Hartree-Fock (1.8) étant trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique, il est nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire plus adaptée à un traitement numérique. Pour ce faire, une

nouvelle approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques (χ_μ) (approximation LCAO). Ces fonctions de bases sont en général centrées sur le noyau des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales peuvent s'écrire sous la forme:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_\mu \quad i=1, 2, \dots, K \quad (1.9)$$

Le calcul de OM se ramène donc à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$. Ainsi le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies. A partir de l'expression précédente, il est possible de réécrire l'équation (1.5) sous la forme:

$$\sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.10)$$

On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall^{10,11} qui s'écrivent comme suit:

$$\sum_{v=1}^K (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) C_{vi} = 0 \quad \mu=1, 2, \dots, K \quad (1.11)$$

avec comme définition de $F_{\mu v}$ et $S_{\mu v}$:

$$F_{\mu v} = \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.12)$$

$$S_{\mu v} = \int \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.13)$$

La forme matricielle de l'expression (1.11) devient donc:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.14)$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}$ est une matrice diagonale dont chaque élément représente l'énergie orbitaire monoélectronique des OM, \mathbf{S} , la matrice de recouvrement des orbitales et \mathbf{F} , la matrice dite de Fock. La matrice \mathbf{C} , quant à elle, est constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur

les fonctions de base. Finalement, pour plus de commodité, il est souvent nécessaire d'exprimer la fonction d'onde Ψ_{HF} par une matrice densité \mathbf{P} , définie de la manière suivante:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (1.15)$$

L'opérateur effectif monoélectronique de Fock (eq 1.12) peut donc s'écrire en fonction des éléments de la matrice densité et d'une nouvelle matrice \mathbf{H}^{core} représentant l'énergie d'un électron dans le champ des noyaux :

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{H}_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] = \mathbf{H}_{\mu\nu}^{\text{core}} + \mathbf{G}_{\mu\nu} \quad (1.16)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}^*(2) \chi_{\sigma}(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.17)$$

Pour résoudre l'équation (1.14), il faut l'écrire sous la forme d'une équation aux valeurs propres en l'exprimant dans une base orthonormée $\{\chi'_{\mu}\}$. Dans ce cas, la matrice \mathbf{S} , constituée par les produits scalaires des fonctions de base, devient alors une matrice identité et l'équation peut s'écrire plus simplement dans la nouvelle base $\{\chi'_{\mu}\}$:

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{S}' \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.18)$$

L'équation précédente représente un système de $N/2$ équations aux valeurs propres dont les vecteurs propres sont les colonnes de la matrice \mathbf{C} et les valeurs propres, les éléments de la matrice diagonale $\boldsymbol{\varepsilon}$. Etant donné que la matrice \mathbf{F} dépend des coefficients de la matrice \mathbf{C} , le système d'équations ne peut être résolu directement et il devient nécessaire d'effectuer une résolution par itérations successives. Cette méthode est couramment appelée méthode du champ autocohérent SCF (de l'anglais Self-Consistent Field).

Le schéma de résolution générale peut se décrire de la manière suivante.

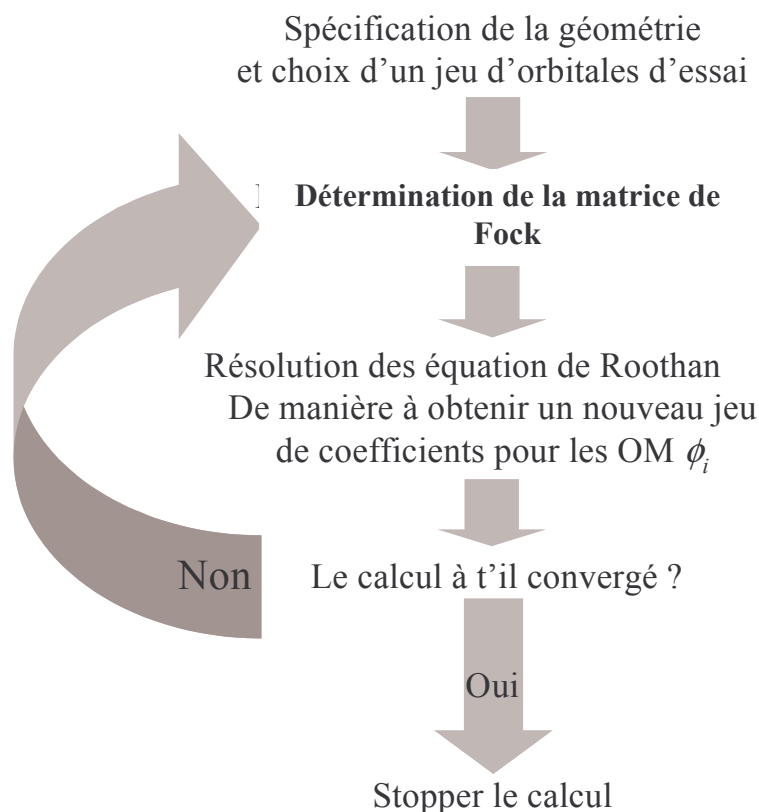


Schéma n°1.1. Principe du calcul itératif de la méthode du champ autocohérent.

Au cours de la description de la méthode Hartree-Fock, nous nous sommes intéressés uniquement aux systèmes dits à couches fermées, c'est-à-dire, contenant un nombre pair d'électrons. Les systèmes à couches ouvertes nécessitent un traitement différent, les molécules comportant à présent un nombre impair d'électrons. Il s'agit du formalisme Hartree-Fock non-restreint (UHF). Ainsi, toutes les orbitales ne sont pas doublement occupées et il n'est plus possible d'utiliser les spin-orbitales définies précédemment. Dans ce contexte, les électrons α et β sont décrits par des orbitales moléculaires différentes:

$$\begin{aligned}\phi_i^\alpha &= \sum_{\mu} C_{\mu i}^\alpha \chi_{\mu} \\ \phi_i^\beta &= \sum_{\mu} C_{\mu i}^\beta \chi_{\mu}\end{aligned}\tag{1.19}$$

Les deux jeux de coefficients impliquent donc l'existence de deux matrices de Fock (et de leurs matrices densités associées). Ainsi, le résultat final correspond à deux jeux d'orbitales moléculaires, un pour les états électroniques α et l'autre pour les états électroniques β .

2.2 La correction perturbative de Møller-Plesset

Il est important de noter que la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte des effets de la corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Ainsi, l'écart entre les résultats Hartree-Fock et ceux obtenus à partir de la solution exacte de l'équation de Schrödinger représente, par définition, ces effets de corrélation. Ceux-ci pouvant être d'une grande importance, l'étude de la plupart des propriétés d'un système moléculaire nécessite la prise en compte de ces effets. Il est donc important de pouvoir les intégrer dans le calcul de la structure électronique. Les méthodes, dites "post Hartree-Fock", intègrent la corrélation électronique. Elles font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants. De ce fait, il en résulte des calculs plus lourds, applicables essentiellement à des systèmes constitués de peu d'atomes. Parmi ces méthodes, la théorie perturbative de Möller-Plesset¹² à l'ordre 2 (MP2) est l'une des méthodes "post Hartree-Fock" que nous avons utilisée pour l'étude de nos systèmes.

La théorie de la perturbation est basée sur une expression de l'hamiltonien constitué de deux parties :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda V \quad (1.20)$$

où, H_0 est un hamiltonien dont les valeurs propres $E_i^{(0)}$ et les fonctions propres $\Psi_i^{(0)}$ sont connues:

$$H_0 \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (1.21)$$

et λV correspond à une perturbation de l'hamiltonien H_0 . Puisque V constitue une faible perturbation, il devient possible de résoudre l'équation générale:

$$H \left| \Psi_i \right\rangle = E_i \left| \Psi_i \right\rangle \Leftrightarrow (H_0 + \lambda V) \left| \Psi_i \right\rangle = E_i \left| \Psi_i \right\rangle \quad (1.22)$$

en exprimant les fonctions et les valeurs propres comme des développements en série sous la forme:

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ \Psi_i &= \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.23)$$

où λ est un paramètre formel. En reportant les expressions (1.23) dans l'équation (1.22) et en développant chaque coté, une série de relations peut ainsi être obtenue. Ces résultats font intervenir successivement des niveaux plus élevés de corrections perturbatives. Ces équations peuvent s'écrire sous la forme:

$$\begin{aligned} (H_0 - E_i^{(0)}) \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle &= 0 \\ (H_0 - E_i^{(0)}) \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle &= (E_i^{(1)} - V) \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \\ (H_0 - E_i^{(0)}) \left| \Psi_i^{(2)} \right\rangle &= (E_i^{(1)} - V) \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle + E_i^{(2)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.24)$$

La théorie perturbative de Möller-Plesset consiste à choisir l'hamiltonien H_0 sous la forme:

$$\mathbf{H}_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \mathbf{f}(i) \quad (1.25)$$

où $f(i)$ est définie d'après l'équation (1.6). Afin d'obtenir les différentes corrections à l'énergie, nous allons considérer chaque relation du système d'équations (1.24). Dans le premier cas, l'expression de $E^{(0)}$ apparaît sous la forme:

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (1.26)$$

En tenant compte de la définition de H_0 donnée par l'équation (1.25), l'énergie $E^{(0)}$ correspond à la somme des énergies orbitales :

$$E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i \quad (1.27)$$

L'expression de $E^{(1)}$ se détermine facilement par une algèbre linéaire simple appliquée à la deuxième relation du système d'équations (1.24). L'hamiltonien H_0 étant un opérateur hermitien ($H_0 \Psi^{(0)} = \Psi^{(0)} H_0$) et sachant que $H_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}$, l'expression de $E^{(1)}$ prend la forme :

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (1.28)$$

où $V = H - H_0$.

L'addition de $E_i^{(0)}$ et $E_i^{(1)}$ aboutit à l'expression de l'énergie Hartree-Fock E^{HF} définie par l'équation (1.8), sachant que $H_0 + V$ représente l'hamiltonien total H . A partir de la troisième relation du système (1.24), la détermination de la correction à l'énergie au deuxième ordre $E^{(2)}$ présente peu de difficultés et aboutit à l'expression :

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\left| \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_j^{(0)} \rangle \right|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (1.29)$$

Ainsi, afin de déterminer l'énergie corrigée à l'ordre 2, il suffit de calculer l'énergie Hartree-Fock, comme nous l'avons vu dans la section précédente, et de déterminer la correction à l'ordre 2 donnée par l'équation (1.29). L'énergie devient donc :

$$E_i = E^{HF} + E_i^{(2)} \quad (1.30)$$

Il est possible d'écrire cette équation, pour l'énergie E_0 , d'une manière plus pratique pour une utilisation numérique sous la forme:

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{ij,rs}^{N/2} \frac{2(ir|js)(ri|sj) - (ir|js)(rj|si)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (1.31)$$

Les indices i et j représentent les orbitales occupées qui constituent ψ_{HF} alors que les indices r et s représentent les orbitales vides d'énergies supérieures. Du fait de la définition de $E_i^{(2)}$, il est intéressant de noter que l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie Hartree-Fock. Il est aussi possible de prendre des corrections perturbatives d'ordre supérieur, aboutissant ainsi à un formalisme Möller-Plesset d'ordre 3, 4, 5, (MP3, MP4, MP5, ...).

2.3 Les fonctions de bases.

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock (OM) sont définies d'après l'équation (1.9) comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies, appelées fonctions de base. Il existe deux variétés de fonctions de base, celles de type Slater¹³, et celles de type Gaussienne¹⁴. Le choix de ces fonctions provient d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs. Il conduit dans la plupart des cas à l'utilisation de fonctions gaussiennes définies de la manière suivante:

$$\chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = P(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) \quad (1.32)$$

où g_p et $P(r)$ sont définis par:

$$\begin{aligned} g_p(\alpha, \mathbf{r}) &= e^{-\alpha r^2} \\ P(\mathbf{r}) &= c x^n y^m z^l \end{aligned} \quad (1.33)$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position \mathbf{R}_A . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques (OA) correspondant aux solutions des équations Hartree-Fock pour des atomes isolés. La partie angulaire $P(\mathbf{r})$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. Il est donc possible, par analogie avec les OA, de déterminer des fonctions de base de type **s**, **p**, **d**, etc. en attribuant un polynôme de degré **0**, **1**, **2**, etc. A chaque orbitale est ainsi attribué un nombre quantique orbital. La partie radiale de la fonction est définie comme étant une combinaison linéaire de gaussiennes primitives g_p . On parle alors de contraction de primitives. Les différents coefficients nécessaires à l'expression des fonctions de bases, c'est à dire les coefficients et exposants du polynôme **P**, les coefficients $d_{p\mu}$, et les exposants $\alpha_{p\mu}$ de la contraction, sont fixés et définissent la base.

Il existe un certain nombre de bases standard optimisées afin de permettre la description des structures électroniques. Toutefois, la difficulté consiste à choisir une base suffisamment étendue pour permettre une bonne description du système. Cependant, les contraintes techniques nécessitent un choix judicieux de la base.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. Par exemple, dans le cas de l'atome de carbone, une base minimale sera composée de fonctions représentant chacune des orbitales **1s**, **2s** et **2p**. Les bases **double- ξ** ou **triple- ξ** sont construites en doublant ou en triplant le nombre de fonctions de base minimale afin de décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision. Pour l'atome de carbone, une base **double- ξ** contiendra deux fonctions pour représenter chaque orbitale atomique désignées par **1s**, **1s'**, **2s**, **2s'**, **2p**, et **2p'**. Les bases '**split-valence**' sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence, en conservant une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de coeur. Les fonctions de bases de même symétrie diffèrent au niveau des

coefficients de contraction et des exposants $\alpha_{\mu p}$, ce qui traduit un caractère plus ou moins diffus. Ceci permet donc au nuage électronique de s'ajuster en conséquence. Finalement, l'adjonction de fonctions de polarisation permet souvent d'obtenir de meilleurs résultats. Ces fonctions décrivent la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome. Elles sont associées à un nombre quantique orbital plus élevé que celui des orbitales atomiques occupées de l'atome considéré.

Dans ce contexte, une base dite de Pople¹⁵, dénommée, par exemple, 6-31G correspond à une base gaussienne "**split-valence double- ξ** ". Les fonctions de coeur d'une telle base sont des contractions de six primitives alors que les fonctions de valence sont constituées d'une gaussienne simple et d'une contraction de trois primitives. L'adjonction de fonctions de polarisation sur les atomes lourds et sur les hydrogènes aboutit à une base dont la dénomination est 6-31G**, ce qui est résumé dans le schéma de principe suivant.

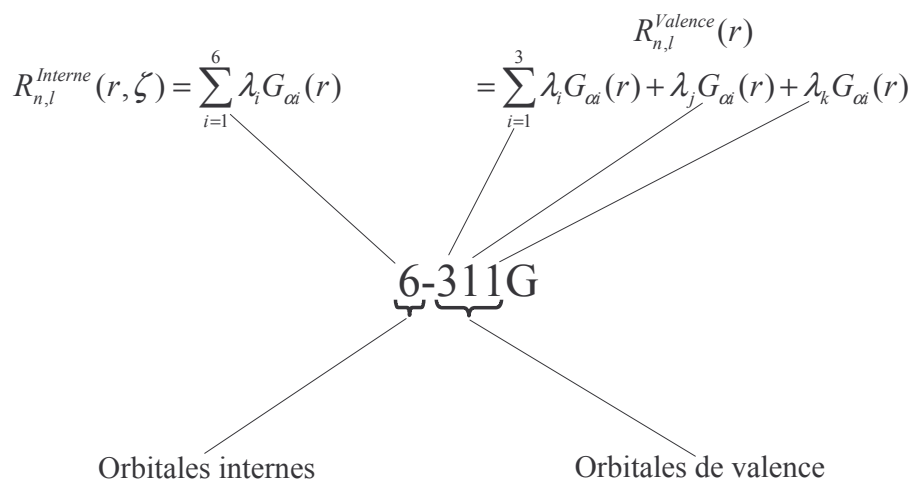


Schéma n°1.2 : Code de dénomination des bases d'orbitales dite de Pople

2. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique

Ainsi que nous l'avons vu dans la section III.1.2, l'étude des propriétés d'un système moléculaire nécessite souvent la prise en compte des effets de corrélation électronique. Au cours des dernières années, il est devenu de plus en plus évident que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), originellement développée et appliquée aux problèmes de l'état solide, avait un important potentiel pour l'étude des systèmes moléculaires et des problèmes chimiques¹⁶. Il existe plusieurs raisons majeures qui font de la DFT, une méthode théorique intéressante pour la chimie:

- Cette théorie inclut dans son formalisme la majeure partie la corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à des systèmes covalents, ioniques ou métalliques.
- Les ressources informatiques nécessaires sont moins importantes que celles des calculs "post Hartree-Fock". Ainsi, les études de systèmes moléculaires de plus grande taille deviennent accessibles.

Afin de résoudre les équations moléculaires de la fonctionnelle de la densité, la richesse de l'application des orbitales de type gaussienne obtenue dans la théorie Hartree-Fock, a pu être transférée au calcul DFT. Cela s'applique particulièrement à la construction des jeux de bases, à l'évaluation des intégrales biélectroniques, au calcul des dérivées analytiques et à la détermination des propriétés moléculaires.

2.1. L'énergie DFT

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dérivent des travaux de mécanique quantique effectués durant les années 20, (particulièrement le modèle de Thomas-Fermi-Dirac^{17,18,19} et des études fondamentales de Slater²⁰ au cours des années 50. L'approche DFT est fondée sur une stratégie qui consiste à modéliser la corrélation électronique *via* des fonctionnelles générales de la densité électronique.

Les fondements modernes de la DFT se trouvent dans le théorème établi par Hohenberg et Kohn²¹. Ils ont démontré que toutes les propriétés d'un système, dans un état fondamental et non dégénéré, sont totalement déterminées par la densité électronique $\rho(r)$. Par ailleurs, ils ont tiré avantage de l'utilisation du principe variationnel, en montrant que la fonction $\rho(r)$ exacte correspond au minimum de l'énergie. L'introduction de la notion d'orbitales permet l'obtention d'un système d'équations dépendants de la fonction $\rho(r)$, similaires à celui de Hartree-Fock, appelé système d'équations Kohn-Sham²²:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\rho(r)) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.34)$$

où $V_{eff}(\rho(r))$ correspond à un potentiel local dépendant de la densité électronique qui est plus général que celui utilisé dans le formalisme Hartree-Fock. D'après le travail de Kohn et Sham, l'expression de l'énergie est partagée en plusieurs termes selon l'expression suivante:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (1.35)$$

où :

- E^T est le terme énergie cinétique provenant du mouvement des atomes.

- E^V inclut les termes décrivant l'énergie potentielle d'attraction noyau-électron et de répulsion entre noyaux.
- E^J est le terme de répulsion électronique décrivant aussi l'interaction coulombienne interne de la densité électronique.

Finalement, E^{XC} constitue le terme d'échange-corrélation. Mis à part la répulsion entre noyaux, tous les termes sont des fonctions de la densité électronique ρ . Le terme E^J de l'équation (1.35) est défini par l'expression suivante:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.36)$$

La somme $E^T + E^V + E^J$ correspond à l'énergie classique de la distribution de charges ρ . Ainsi, le terme E^{XC} de l'équation (1.35) prend en compte les termes restant dans la description de l'énergie; c'est-à-dire, l'énergie d'échange provenant de l'antisymétrie de la fonction d'onde et la corrélation dynamique entre les mouvements des électrons. Hohenberg et Kohn ont démontré que E^{XC} est une fonction de la densité électronique $\rho(r)$. En pratique, E^{XC} est usuellement approximée par une intégrale faisant intervenir essentiellement les densités de spin et éventuellement leurs gradients:

$$E^{XC} = \iiint f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) d^3\mathbf{r} \quad (1.37)$$

Pour cela, on pose ρ_α et ρ_β pour se référer à la densité de spin α et β respectivement. $\rho(r)$ constitue la densité électronique totale ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{XC} est habituellement divisée en deux parties distinctes: un terme d'échange correspondant aux interactions de même spin et un terme de corrélation lié aux interactions entre spins différents:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (1.38)$$

De cette manière, chacun des termes de l'équation (1.38) étant une fonction de la densité électronique, il est possible de déterminer une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. Chacune de ces fonctionnelles peut adopter des formes différentes: des fonctionnelles locales dépendant uniquement de la densité électronique ρ (formalisme noté LDA) ou des fonctionnelles non-locales qui sont reliées à la fois à $\rho(\mathbf{r})$ et à son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$, appelées "*gradient corrigés*".

2.2. L'approximation locale.

Dans le cas de l'approximation LDA, les énergies locales d'échange et de corrélation sont définies sous la forme suivante^{23,24} :

Energie d'échange :

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \int (\rho_{\alpha}^{4/3} + \rho_{\beta}^{4/3}) d^3\mathbf{r} \quad (1.39)$$

Energie de corrélation :

$$E_{LDA}^C = \int \rho \varepsilon_c(\mathbf{x}, \xi) d^3\mathbf{r} \quad (1.40)$$

Dans cette dernière équation, les différents paramètres sont représentés par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_{\alpha} + \rho_{\beta}, \\ \mathbf{x} &= \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{6}}, \\ \xi &= \frac{\rho_{\alpha} - \rho_{\beta}}{\rho} \end{aligned} \quad (1.41)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(\mathbf{x}, \xi) &= \varepsilon_c^P(\mathbf{x}) + \varepsilon_c^A(\mathbf{x})g(\xi) \\ &\times \left\{ 1 + \left[\frac{4}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{\varepsilon_c^F(\mathbf{x}) - \varepsilon_c^P(\mathbf{x})}{\varepsilon_c^A(\mathbf{x})} - 1 \right] \xi^4 \right\} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Les fonctions $g(\xi)$ et $\varepsilon_c^i(\mathbf{x})$ sont définies de la manière suivante:

$$g(\xi) = \frac{9}{8}[(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2] \quad (1.43)$$

Les différents indices P, F et A de l'équation (1.42) correspondent à des états particuliers servant à décrire le système. P et F correspondent, respectivement, aux états où $\xi=0$ et $\xi=1$. L'indice A fait référence à un état particulier appelé approximation de la phase aléatoire ("random phase approximation"). Il est possible d'écrire les différents termes ε_c^i sous la forme générale suivante:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^i &= K^i \left[\ln \frac{\mathbf{x}^2}{X(\mathbf{x})} + \frac{2b^i}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2\mathbf{x} + b^i} - \frac{b^i x_0^i}{X(x_0^i)} \left[\ln \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^i)^2}{X(\mathbf{x})} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2(2x_0^i + b^i)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2\mathbf{x} + b^i} \right] \right] \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\text{où } X(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^2 + b^i \mathbf{x} + c^i, \text{ Et } Q = (4c^i - (b^i)^2)^{1/2} \quad (1.45)$$

et K^i , b^i , c^i , x_0^i sont des paramètres qui présentent des valeurs différentes pour chaque indice P, F et A.

2.3. Les corrections non-locales.

Si on considère, à présent, des corrections de gradients au niveau des fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est possible d'écrire de nouvelles expressions. Pour cela, parmi tous les formalismes existants, seules seront explicitées les fonctionnelles d'échange de Becke²⁵ et de corrélation de Perdew²⁶.

Energie d'échange de Becke :

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \sum_{\sigma} \int \frac{\rho_{\sigma}^{4/3} x_{\sigma}^2}{(1 + 6\kappa_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (1.46)$$

où $x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}$. γ est un paramètre permettant d'ajuster les énergies d'échange connues du

gaz inerte d'atomes. Il prend la valeur 0.0042 Hartree. Dans ce cas, σ fait référence aux spin α ou β .

Energie de corrélation de Perdew :

$$E_{Perdew86}^C = \int \rho \varepsilon_c(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}) d^3r + \int \frac{d^{-1} e^{-\Phi} C(\rho) |\nabla \rho|^2}{\rho^{4/3}} d^3r \quad (1.47)$$

Le terme $\varepsilon_c(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta})$, défini ici comme étant l'énergie de corrélation par particule du gaz uniforme d'électron, est obtenue par une paramétrisation des résultats de Ceperley-Alder²⁷.

Les autres paramètres intervenant dans cette équation sont donnés par :

$$d = 2^{1/3} \left[\left(\frac{1+\xi}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\xi}{2} \right)^{5/3} \right]^{1/2} \quad (1.48)$$

$$\Phi = \frac{1.745 \tilde{f}[C(\infty)/C(\rho)] |\nabla \rho|}{\rho^{7/6}} \quad (1.49)$$

Dans l'équation (1.49), $\tilde{f} = 0.11$ représente un paramètre de "cutoff" choisi pour ajuster l'énergie de corrélation exacte de l'atome de néon²⁸. La fonction C est définie par l'expression²⁹ :

$$C(\rho) = 0.001667 + \frac{(0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2)}{1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3} \quad (1.50)$$

avec : $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$, $\alpha = 0.023266$, $\beta = 7.389 \cdot 10^{-6}$, $\gamma = 8.723$ et $\delta = 0.472$

Ainsi, pour effectuer des calculs DFT, il suffit d'associer une fonctionnelle d'échange avec une fonctionnelle de corrélation. Par exemple, un calcul dit Becke-Perdew (BP) fait appel à la fonctionnelle d'échange de Becke et à la fonctionnelle de corrélation de Perdew, définies précédemment. A partir des équations que nous venons de décrire, il devient possible d'effectuer des calculs itératifs d'une manière analogue à la procédure SCF qui a été discutée dans la section 2.1.

2.4. Les fonctionnelles hybrides.

La théorie Hartree-Fock inclut un terme d'échange dans la formulation de l'énergie électronique. A partir de l'équation (1.16), il est possible d'écrire une nouvelle expression de l'énergie E_{SCF} :

$$E_{SCF} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) + E_{HF}^{XC} \quad (1.51)$$

avec

$$E_{HF}^{XC} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (P_{\mu\nu}^\alpha P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta P_{\lambda\sigma}^\beta) (\mu\lambda|\sigma\nu) \quad (1.52)$$

La récente introduction des fonctionnelles hybrides par Becke^{30,31,32} est basée sur le principe de connexion adiabatique^{33,34,35,36}. Plusieurs fonctionnelles incluant une partie Hartree-Fock et

une partie DFT pour décrire le terme d'échange ont été développées. Parmi ces fonctionnelles, seule la fonctionnelle B3LYP a été utilisée au cours de nos études. Elle peut s'écrire de la manière suivante:

$$E_{B3LYP}^{XC} = a_0 E_{LDA}^X + (1 - a_0) E_{HF}^{XC} + a_1 \Delta E_{Becke88}^X + E_{LDA}^C + a_2 (E_{LYP}^C - E_{LDA}^C) \quad (1.53)$$

avec $a_0 = 0.80$, $a_1 = 0.72$ et $a_2 = 0.81$. Dans l'équation (1.53), seul le terme E_{LYP}^C n'a pas été défini dans la section précédente. L'expression analytique de cette fonctionnelle de corrélation a été obtenue par Lee, Yang et Parr³⁷. Il est important de noter qu'à l'origine, Becke utilisait une autre fonctionnelle de corrélation pour décrire E^{XC} . Toutefois, les différents paramètres sont les mêmes dans les deux expressions ce qui, physiquement, justifie l'utilisation d'un terme d'échange mixte (Hartree-Fock/ DFT).

3. Détermination des propriétés d'un système.

Les méthodes de calcul, décrites précédemment, permettent la détermination de la structure électronique d'un système moléculaire donné. Cependant, l'examen théorique d'un tel système ne se limite pas uniquement à l'obtention de son énergie totale et de sa fonction d'onde. En effet, l'étude d'une molécule ou d'un système moléculaire nécessite, la plupart du temps, la détermination d'un certain nombre de propriétés électroniques. A partir de la fonction d'onde, il est, en principe, possible de calculer toutes les propriétés d'un système.

3.1. Les propriétés électroniques.

Les propriétés électroniques pouvant être évaluées à partir de la fonction d'onde moléculaire sont décrites à partir de sommes d'opérateurs monoélectroniques dont la forme générale est :

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (1.54)$$

où $h(i)$ n'est pas obligatoirement l'hamiltonien défini dans l'équation (1.3). Il correspond à un opérateur dépendant uniquement des coordonnées d'un électron. Les valeurs moyennes attendues de tels opérateurs ont toujours la forme suivante:

$$\langle O_1 \rangle = \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_a^{N/2} \langle \Psi_a | h | \Psi_a \rangle = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \nu | h | \mu \rangle \quad (1.55)$$

3.2. Le moment dipolaire.

Dans le cas du moment dipolaire d'une collection de charges q_i décrites par leur vecteur position \vec{r}_i , la définition classique est:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (1.56)$$

La définition correspondant à un calcul de mécanique quantique d'une molécule est de la forme:

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_0 | - \sum_{i=1}^{N/2} \vec{r}_i | \Psi_0 \rangle + \sum_A Z_A \vec{R}_A \quad (1.57)$$

où le premier terme est la contribution (quantique) des électrons de charge -1, alors que le deuxième terme correspond à la contribution (classique) des noyaux de charge Z_A .

L'opérateur dipôle électronique étant défini par $\vec{r} = - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$, en utilisant l'équation (1.55), on

obtient l'expression du moment dipolaire:

$$\vec{\mu} = - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \nu | \vec{r} | \mu \rangle + \sum_A Z_A \vec{R}_A \quad (1.58)$$

Cette équation correspond à une équation vectorielle dont les composantes sont données, dans le cas de la composante x, par :

$$\mu_x = -\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \nu | x | \mu \rangle + \sum_A Z_A X_A \quad (1.59)$$

3.3 Analyse de populations

La densité de charge :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \quad (1.60)$$

représente la probabilité de trouver un électron dans diverses régions de l'espace. Cette propriété est généralement représentée par des cartes **d'isocontours** tracées dans différents plans de la molécule. Cependant, il n'y a pas une définition unique pour décrire le nombre d'électrons associés à un atome dans une molécule. Il est parfois utile d'effectuer des analyses de populations.

L'expression :

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int |\Psi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (1.61)$$

distribue les électrons par paires dans les différentes orbitales dans le cas d'un système à couche fermée. En utilisant, un développement de Ψ_a en fonction d'un jeu de fonctions de base, on aboutit à l'expression :

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} \quad (1.62)$$

Il est possible d'interpréter le terme $(PS)_{\mu\mu}$ comme étant le nombre d'électrons associés à l'orbitale χ_μ . On parle alors d'analyse de population de Mulliken³⁸. En considérant, que les fonctions de base sont centrées sur les noyaux atomiques, le nombre correspondant d'électrons associés à un atome donné est obtenu en sommant le terme $(PS)_{\mu\mu}$ sur toutes les fonctions de base centrées sur l'atome. On définit ensuite une charge nette associée à un atome dont l'expression est :

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (1.63)$$

En se basant sur les définitions de \mathbf{P} et de \mathbf{S} données respectivement par l'équation (1.15) et (1.13), il apparaît clairement que la détermination de ces charges nettes est fortement dépendante de la base employée. Bien qu'il faille manipuler ces données avec beaucoup de prudence, elles peuvent être très utiles pour mettre en évidence des modifications de la structure électronique d'une molécule. La méthode de Mulliken n'est pas la seule analyse de populations existante. Toutefois, elle constitue la méthode la plus couramment employée.

3.4. Le potentiel électrostatique.

Le potentiel électrostatique en un point \mathbf{r} est défini comme étant l'énergie d'interaction électrostatique d'une charge fictive, de valeur +1.0 u.a., avec tous les noyaux et électrons d'un système moléculaire.

L'expression d'une telle propriété s'écrit sous la forme:

$$V_{PES}(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (1.64)$$

La détermination de cette propriété est importante pour l'étude des interactions moléculaires. De part sa définition, les régions de potentiel électrostatique négatif sont favorables aux

attaques électrophiles, tandis que les régions de potentiel positifs sont plus sensibles aux attaques nucléophiles. La probabilité qualitative de ce type de réaction et la possibilité de liaisons hydrogène peuvent ainsi être estimées à partir d'une telle propriété. En générale, celle-ci est couramment représentée par une carte bidimensionnelle d'isocontours ou par une carte tridimensionnelle.

4. Conclusion.

Les méthodes quantiques, qui ont été exposées donnent accès aux chimistes théoriciens à l'ensemble des propriétés électroniques des systèmes moléculaires ainsi qu'à leur évolution lors d'un processus chimique. Ces méthodes permettent donc déterminer très précisément les structures électroniques des molécules, et les produits résultant de ces processus chimiques. Néanmoins, il faut garder en mémoire que le monde microscopique réel est très complexe, et que la plupart des valeurs numériques obtenues ne sont que le résultat d'un modèle qui ne décrit que très partiellement la réalité physique. La prise en compte de l'ensemble des facteurs est possible mais rend souvent les résultats théoriques difficiles à interpréter. De plus ces résultats ne sont généralement pas transposables à des systèmes similaires. C'est pour pallier ce problème, que des théories qualitatives de réactivités, se sont développées. Elles sont beaucoup moins précises, mais donnent des résultats plus généraux et permettent de mieux comprendre pourquoi une réaction est possible, alors qu'une autre ne se produit pas. La présentation des théories qualitatives de la chimie est l'objet du chapitre suivant.

Références

-
- ¹ Jensen, F. in : *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **2001**
- ² Koch, W.; Holthausen, M. C. A in : *Chemist's Guide to Density Functional Theory 2nd Ed*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
- ³ Schrödinger, E. *Ann. Physik* **1926**, 79, 361
- ⁴ Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik* **1927**, 74, 457
- ⁵ Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 98
- ⁶ Fock, V. *Physik* **1930**, 61, 126
- ⁷ Slater, J.C. *Phys. Rev.* **1929**, 36, 57
- ⁸ Pauli W.Z. , *Ann. Physik* **1925**, 31, 765
- ⁹ Szabo, A. ; Ostlund, N. S. in : *Modern Quantum chemistry*, Mc Graw-Hill, **1982**
- ¹⁰ Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 21, 69
- ¹¹ Hall, G.G. *Proc. R. Soc.* **1951**, A205, 541
- ¹² Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618
- ¹³ Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57
- ¹⁴ Boys, S. F. *Proc. R. Soc.* **1950**, 200, 542
- ¹⁵ Hehre, W. J.; Stewart, J. A.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657
- ¹⁶ Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651
- ¹⁷ Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542
- ¹⁸ Fermi, E. *Rend. Acad. Lincei*, **1927**, 6, 602
- ¹⁹ Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376
- ²⁰ Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385
- ²¹ Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864

- ²² Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133
- ²³ Slater, J. C. in : *The self-consistent field for Molecules and Solids : Quantum Theory of Molecules and Solids*; McGraw Hill New York, 1974
- ²⁴ Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- ²⁵ Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, E33,8822.
- ²⁷ Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 566
- ²⁸ Veillard, A.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2415
- ²⁹ Rasolt, M.; Geldart, D. J. W. *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 1477
- ³⁰ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372
- ³¹ Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648
- ³² Becke, A. D. *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **1994**, 28, 625
- ³³ Harris, J.; Jones, R. O. *J. Phys.* **1974**, F4, 1170
- ³⁴ Gunnarson, O.; Lundqvist, B. T. *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 4274
- ³⁵ Harris, J. *Phys. Rev. A* **1984**, 29, 1648
- ³⁶ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 1053
- ³⁷ Lee, C.; Parr, R. G.; Yang, W. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785
- ³⁸ Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1833

*Nous ne sommes peut être pas loin du temps où nous serons capables
de soumettre la majeure partie des phénomènes chimiques aux calculs*

Gay-Lussac

Chapitre 2. Réactivité chimique dans le cadre conceptuel de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

1. Introduction.

Pourquoi certaines molécules sont stables tandis que d'autres sont réactives? Est-il possible de prédire la sélectivité d'une réaction chimique? Différentes théories ont eu l'ambition de traiter ces questions. Parmi celles-ci on peut citer la Théorie des Orbitales Frontières^{1,2} (Frontier Molecular Orbital Theory) initiée par K. Fukui en 1952, ou bien la Théorie des Acides et des Bases Durs et Mous^{3,4} (Hard and Soft Acids and Bases) introduite par R.G. Pearson en 1963. En 1968, G. Klopman⁵ a proposé une unification de ces théories en s'appuyant sur la minimisation de l'énergie d'interaction entre deux molécules. Néanmoins, c'est dans le paradigme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité électronique (DFT) que le cadre conceptuel a été le plus fructueux et semble toujours le plus prometteur⁶.

L'idée originale de la DFT date de 1923, lorsque Thomas⁷, Fermi⁸, et Dirac⁹ montrent que l'énergie totale d'un gaz d'électrons libres ne dépend approximativement que de la densité électronique. Néanmoins, c'est en 1964, à travers l'article fondateur de Hohenberg et Kohn¹⁰, que le modèle prend statut de théorie. Les auteurs démontrent par l'absurde, dans un premier théorème, que toutes les propriétés d'un système électronique, à l'état fondamental, peuvent être déduites de la densité électronique. Dans un second théorème, ils généralisent le principe variationnel à la fonctionnelle d'énergie de la densité électronique. Ensemble ces deux premiers théorèmes permettent d'élaborer une théorie dans laquelle la variable de base est la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Enfin, l'introduction du concept d'orbitale par Kohn et Sham¹¹, a fourni un moyen de développer une méthode capable de calculer approximativement les propriétés de tout système électronique. La DFT comme outil de

calcul des propriétés électroniques d'un système est appelée DFT « fondamentale » ou DFT « computationnelle ». Cette méthode de calcul¹² s'est finalement imposée comme une alternative crédible aux calculs quantiques "ab initio"

Parallèlement à la DFT "fondamentale" ou "computationnelle" une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but est de donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique. C'est cet aspect de la DFT, baptisé DFT « conceptuelle » par R. G. Parr¹³, qui sera développé dans les chapitres suivants. Ainsi dans un premier paragraphe, nous exposerons les principes physiques qui fondent la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité électronique. Les deux paragraphes suivants seront consacrés aux indices globaux et locaux qui permettent de décrire respectivement la réactivité et la sélectivité d'une réaction chimique. Le paragraphe 4 sera consacré aux grands principes de réactivité et à leurs justifications physiques. Enfin le dernier paragraphe étudiera l'interaction entre deux molécules dans le cadre de la DFT conceptuelle.

2. Les fondements de la DFT

2.1. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn.

La démonstration du premier théorème de Hohenberg et Kohn a été qualifiée d'extrêmement simple par Parr et Yang¹⁴. Soient deux potentiels externes, $v(\mathbf{r})$ et $v'(\mathbf{r})$, qui diffèrent par plus d'une constante, chacun donnant la même densité électronique, $\rho(\mathbf{r})$, alors on peut écrire deux Hamiltoniens \hat{H} et \hat{H}' ayant la même densité électronique, mais dont les fonctions d'ondes normalisées, ψ et ψ' , pourraient être différentes.

Si on prend ψ' comme fonction d'essai de l'Hamiltonien \hat{H} :

$$E_0 < \langle \psi' / \hat{H} / \psi' \rangle = \langle \psi' / \hat{H}' / \psi' \rangle + \langle \psi' / \hat{H} - \hat{H}' / \psi' \rangle$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \quad (2.1)$$

Inversement en prenant ψ comme fonction d'essai de l'Hamiltonien \hat{H}' une équation similaire apparaît :

$$E'_0 < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \quad (2.2)$$

L'addition de (2.1) et (2.2), donne $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Il ne peut donc pas y avoir deux potentiels externes différents donnant la même densité électronique $\rho(r)$. Ainsi, la densité électronique fixe à une constante près le potentiel externe. De plus, comme le nombre total d'électrons peut aussi être calculé à l'aide de la densité électronique, alors tout les paramètres du système peuvent être calculés à partir de la densité électronique. Il existe donc une fonctionnelle de la densité électronique, $F[\rho(r)]$, qui permet de calculer l'énergie d'interaction entre les électrons. On rappelle qu'une fonctionnelle est une fonction de fonction. La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est dite "universelle" dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe auquel le système est soumis et donc peut s'appliquer à n'importe quelle densité électronique.

L'énergie totale électronique d'un système d'électrons dont la densité électronique est $\rho(r)$, soumis à un potentiel $v(r)$, peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho(r)] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho(r)] \quad (2.3)$$

L'indice v de la fonctionnelle de l'énergie électronique souligne le fait que cette fonctionnelle n'est pas universelle mais dépend du potentiel externe auquel est soumis le système électronique.

2.2 Le second théorème de Hohenberg-Kohn.

Soit $\rho(\mathbf{r})$ la densité électronique fondamentale d'un système. Soit $\rho'(\mathbf{r})$ une fonction électronique d'essai qui n'est pas la densité électronique de l'état fondamental. Le second théorème de Hohenberg-Kohn qui généralise le principe variationnel indique que :

$$E[\rho(\mathbf{r})] < E[\rho'(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

Ce second théorème fournit ainsi un critère permettant de rechercher la densité électronique exacte d'un système à l'état fondamental. En effet, la densité électronique exacte est celle qui minimise la fonctionnelle de l'énergie. La densité solution doit aussi remplir la condition :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.5)$$

La recherche de la densité électronique optimale sous la contrainte de l'équation (2.5) conduit à :

$$\delta \{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + N \} = 0 \quad (2.6)$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte. On obtient donc :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad (2.7)$$

En introduisant l'équation (2.3) dans l'équation (7) on obtient :

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.8)$$

L'équation (2.8) indique que la somme du potentiel externe et du potentiel d'interaction créé par la densité électronique est constante en tout point, ce qui est un résultat remarquable.

Comme la plupart des multiplicateurs de Lagrange, μ a une signification physique dont la découverte a certainement fondé la branche conceptuelle de la DFT. Cette signification sera discutée dans les paragraphes suivants.

3. Les descripteurs de la DFT Conceptuelle.

La DFT conceptuelle a pour but de donner un cadre théorique et des définitions précises à des concepts largement utilisés par les chimistes expérimentateurs. A travers les dérivées successives de l'énergie dans l'ensemble canonique $[N, v(\mathbf{r})]$ de nombreux descripteurs de réactivité ont pu être proposés et des significations physiques ont émergé. Bien qu'il existe une version à température finie¹⁵ de la DFT conceptuelle, nous ne discuterons dans les prochains chapitres que de la DFT conceptuelle à température nulle.

3.1 Les dérivées de l'énergie dans l'ensemble canonique.

Ecrire les dérivées successives de l'énergie dans l'ensemble canonique $[N, v(\mathbf{r})]$ impose de discuter, au moins succinctement, de la dérivabilité en fonction du nombre d'électrons N , une variable a priori discontinue. En fait, on peut considérer un nombre d'électrons, comme une variable continue, si on suppose qu'il s'agit d'une moyenne temporelle d'un système ouvert¹⁶. Comme par exemple, lorsque deux atomes libres échangent des électrons. On se doit, dans un deuxième temps, de noter que les deux variables ne sont pas totalement indépendantes. En effet, la modification du nombre d'électrons du système, entraîne automatiquement, une variation de la densité électronique, et selon le premier théorème de Hohenberg-Kohn, une modification du potentiel externe.

L'ensemble des dérivées successives de l'énergie jusqu'à l'ordre 2 sont indiquées sur le schéma n° 2.1. On peut classer ces dérivées en trois catégories distinctes. Les dérivées par

rapport à N qui sont des grandeurs globales. Les dérivées qui ne dépendent que d'une coordonnée spatiale, sont dites "**locales**", tandis que les dérivées qui dépendent de deux variables spatiales sont nommées "**non locales**"¹⁷.

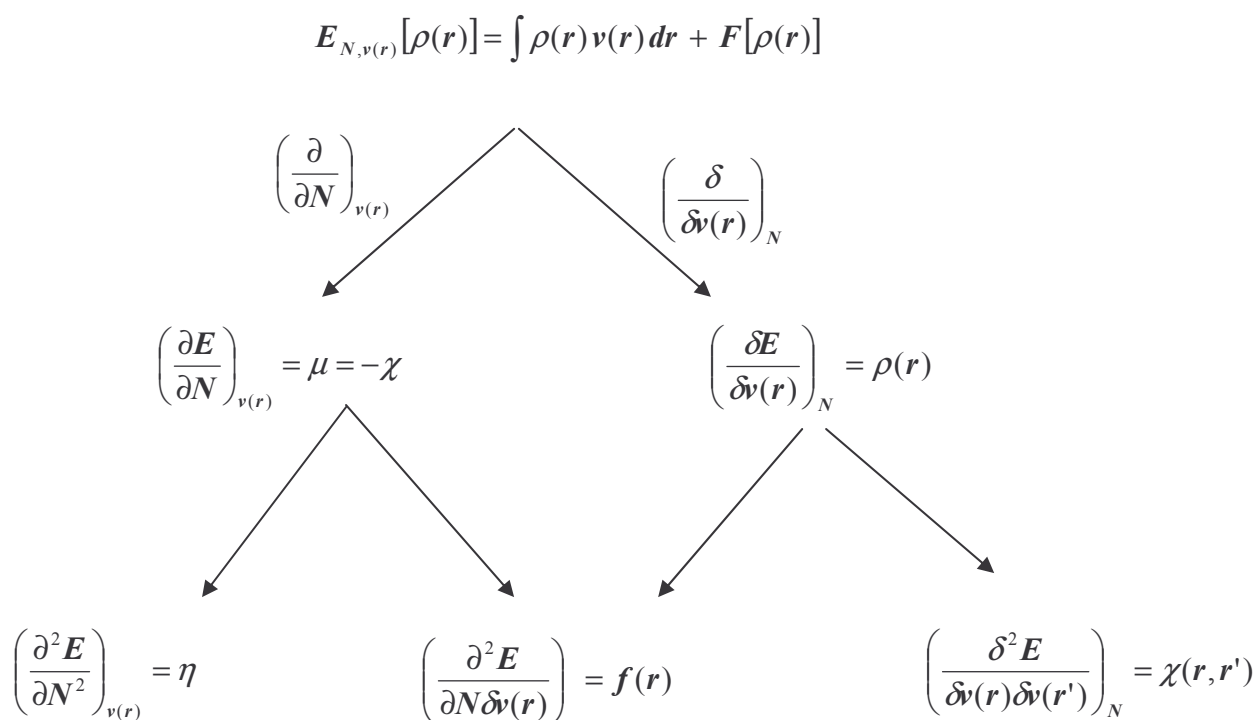


Schéma n° 2.1 : Dérivées de l'énergie au 2nd ordre.

3.2 Les grandeurs globales.

3.2.1 Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ)

L'identification du multiplicateur de Lagrange μ à l'électronégativité a été le premier pas vers la DFT conceptuelle¹⁸. A partir des équations (2.3) et (2.7) on peut écrire que μ est la dérivée de l'énergie par rapport à la densité électronique en un point quelconque \mathbf{r} de l'espace, à potentiel externe constant

$$\mu = \left[\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_{v(\mathbf{r})} \quad (2.9)$$

De l'équation (2.8) on peut déduire que :

$$dE_v = \mu \int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mu dN \quad (2.10)$$

Soit :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (2.11)$$

Par analogie avec le potentiel chimique $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$ défini en thermodynamique, la

dérivée partielle de l'énergie par rapport au nombre d'électron $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}$ a été appelée

potentiel chimique électronique.

D'un autre côté, la quantité $\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)$ a été dès le début des années 60 identifiée à l'électronégativité^{19,20}. On obtient donc la relation suivante :

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (2.12)$$

L'application des différences finies à la relation (2.12) conduit à la relation proposée par Mulliken²¹.

$$\chi = -\left(\frac{I + A}{2}\right) \quad (2.13)$$

où I et A sont respectivement l'énergie de "**première ionisation**" et "**l'électroaffinité**". Cette relation est l'une des nombreuses relations proposées pour exprimer l'électronégativité²².

L'électronégativité, ou le potentiel chimique représente **la tendance d'un atome ou d'une molécule à ne pas laisser s'échapper ses électrons**. En effet, si on considère deux systèmes électroniques A et B en interaction, la variation d'énergie du système total (AB) au premier ordre, en supposant le potentiel externe constant est :

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B = (\mu_A^0 - \mu_B^0) \Delta N_A \quad (2.14)$$

Avec $\Delta N_A = -\Delta N_B$ car on considère le système (AB) comme fermé, c'est-à-dire que le nombre d'électrons est constant. Ainsi pour $\mu_A^0 < \mu_B^0$ d'après l'équation (2.14), un flot d'électrons circulant de B vers A stabilisera le système.

3.2.2. La dureté (η) et Mollesse (S).

A partir d'une étude sur les réactions entre acides et bases de Lewis, Pearson²³ en 1963, classe les ions et molécules en deux catégories. Les substances dites « dures » et les celles dites « molles ». Il met en évidence que les réactions entre ions et molécules d'une même catégorie, forment des composés ayant des énergies de cohésions plus importantes, que les réactions entre réactifs de catégories différentes. Il propose donc le principe selon lequel les acides « durs » préfèrent réagir avec les bases « dures » ; les acides « mous » préférant eux réagir avec les bases « molles »²⁴. Ce principe des acides et des bases « durs » et « mous » sera discuté dans la section consacrée aux principes démontrés à l'aide de la DFT.

On peut néanmoins rappeler que :

Pour les acides durs, l'atome accepteur d'électrons est de petite taille, et a un nombre d'oxydation élevé. Ses électrons externes ne sont pas facilement excitables.

Pour les acides mous, en revanche, l'atome accepteur d'électrons, a une plus grande taille, un nombre d'oxydation plus faible, et a quelques électrons externes facilement excitables.

L'atome donneur d'électrons des bases dures a une faible polarisabilité, et une haute électronégativité. Il est difficile à oxyder et il possède des orbitales vides de basses énergies.

Enfin, les bases molles, ont des atomes donneurs d'électrons qui sont facilement polarisables, de faible électronégativité, et facilement oxydables. Les orbitales vides externes sont de basses énergies.

Ces caractéristiques physiques semblent directement liées aux énergies des électrons des orbitales frontières²⁵. C'est ainsi qu'en théorie des orbitales moléculaires, ses caractéristiques, peuvent se mesurer en calculant l'écart énergétique entre l'Orbitale la plus Haute Occupée (HO) et l'Orbitale plus Basse orbitale Vacante (BV).

En 1983, Parr et Pearson²⁶ identifient la dureté à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons :

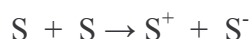
$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (2.15)$$

L'application de l'approximation des différences finies à l'équation (2.15) conduit à une expression approximative de la dureté :

$$\eta = I - A \quad (2.16)$$

Dans le travail original de Parr et Pearson, un facteur ½ a été artificiellement ajouté pour créer une cohérence avec la définition opératoire du potentiel chimique. Ce facteur est de plus en

plus souvent omis dans les publications scientifiques récentes. Cette énergie correspond à la répulsion électronique entre deux électrons qui se trouveraient l'un dans la HO et l'autre dans la BV. Toujours, à partir de l'équation (2.16), on peut vérifier que la dureté d'un atome ou d'une molécule, est l'énergie nécessaire à sa dismutation.



La signification physique de la dureté devient ainsi très claire, c'est la **résistance au transfert de charge**.

Enfin, l'application du théorème de Koopmans²⁷ propose une formule pour calculer la dureté à partir des énergies de orbitales moléculaires qui rejoint la théorie des orbitales moléculaires.

$$\eta = E(BV) - E(HO) \quad (2.17)$$

D'autres méthodes s'appuyant sur l'équation (2.15)²⁸ et/ou sur le potentiel électrostatique^{29,30} ont été proposées pour calculer la dureté. Néanmoins, c'est la relation précédente qui reste la plus utilisée.

Bien avant l'identification de la dureté à la dérivée seconde de l'énergie, la signification physique de l'inverse de la convexité de la courbe de l'énergie en fonction du nombre d'oxydation d'un atome a été discutée. Cette propriété inverse, la mollesse (Softness), que l'on peut donc calculer comme :

$$S = 1/\eta \quad (2.18)$$

Correspond à la capacité d'un atome ou d'une molécule à conserver une charge acquise^{31,32}. L'utilisation des concepts de dureté et de mollesse ont été largement utilisés pour interpréter le résultat de réactions chimiques.

A partir de ces descripteurs globaux, des indices dérivés ont été élaborés. L'un des plus important est sans doute, l'indice « d'électrophilie ».

3.2.3 L'indice d'électrophilie.

La question posée est ainsi de savoir combien un électrophile pouvait acquérir d'électrons, s'il était immergé dans une mer d'électrons libre. La valeur du nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait, permettrait de comparer le pouvoir électrophile de deux espèces³³³⁴. Soit donc un électrophile, la variation de son énergie électronique lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant peut s'écrire :

$$\Delta E = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \quad (2.19)$$

La stabilisation énergétique optimale sera atteinte lorsque la dérivée par rapport au transfert de charge est nulle, soit pour :

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu^0}{\eta} \quad (2.20)$$

La variation d'énergie devient :

$$\Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2.21)$$

Le pouvoir électrophile est donc défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2.22)$$

La comparaison entre deux pouvoirs électrophiles de deux molécules différentes n'a de sens que si les deux molécules sont effectivement des électrophiles. En effet, si le potentiel chimique est positif, ce qui est fréquent pour les anions, la charge acquise est négative, c'est-à-

dire que ces substances ont tendance à se larguer leurs électrons surnuméraires. Il serait donc logique pour généraliser ce concept, d'utiliser la charge acquise à la place de la stabilisation énergétique. Néanmoins beaucoup d'études ont été menées en utilisant ce concept^{35,36,37}.

3.3. Les grandeurs locales.

Si l'étude de la réactivité des molécules se base sur des indices globaux, déduits des propriétés électroniques, l'étude de la sélectivité doit s'appuyer sur des indices locaux. Le premier indice local de réactivité correspond à la dérivée première de l'énergie par rapport au potentiel externe : "la densité électronique". La densité électronique est évidemment le meilleur descripteur en ce qui concerne les interactions purement électrostatiques^{38,39}. En revanche, dans le cas d'une liaison covalente avec transfert de charge entre les deux réactants, le meilleur indicateur est probablement la fonction de Fukui.

3.3.1 Les fonctions de Fukui

La fonction de Fukui⁴⁰ est définie comme la réponse de la densité électronique lorsque le nombre d'électrons change. Comme selon le théorème mathématique de Scharwtz, les dérivées secondes croisées d'une fonction doivent être égales, on peut aussi définir la fonction de Fukui comme la réponse du potentiel chimique électronique, à la variation du potentiel externe en un point.

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \quad (2.23)$$

La fonction de Fukui a la caractéristique d'être normalisée⁴¹. En effet, on déduit de l'équation (2.5) que :

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (2.24)$$

Il est généralement admis que cette fonction est positive⁴². Ainsi les valeurs numériques de la fonction de Fukui sont encadrées :

$$0 \leq f(\mathbf{r}) \leq 1 \quad (2.25)$$

Du point de vue strictement chimique, il est important de différencier la réponse de la densité électronique lors de l'ajout ou du retrait d'électrons, c'est-à-dire différencier les attaques électrophiles des attaques nucléophiles. C'est pourquoi, deux fonctions de Fukui différentes ont été proposées :

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ \quad (2.26)$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- \quad (2.27)$$

Des valeurs importantes de la fonction de Fukui indiquent les sites atomiques ou moléculaires les plus réactifs, c'est-à-dire où la variation de la densité électronique sera la plus importante lorsque le nombre d'électrons est modifié.

On peut aussi définir de manière analogue :

$$f^+ = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N^+ \quad (2.28)$$

$$f^- = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N^- \quad (2.29)$$

Les deux approches sont tout à fait cohérentes, et rendent compte de phénomènes physiques complémentaires. En ce qui concerne la deuxième définition, l'utilisation de l'équation (2.8) conduit aux expressions suivantes :

$$f^+(\mathbf{r}) = 1 + \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_N^+ \quad (2.30)$$

$$f^-(\mathbf{r}) = 1 + \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_N^- \quad (2.31)$$

Où $\left(\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})}$ représente le potentiel d'interaction des électrons entre eux. Ainsi, les

valeurs importantes de la fonction de Fukui correspondront à des sites où la variation du potentiel externe entraîne la variation optimale de la répulsion interélectronique. Par exemple, si le potentiel externe diminue en un point, la fonction $f^-(\mathbf{r})$ aura une valeur proche de 1, si il y a une forte diminution du potentiel de répulsion interélectronique en ce point. D'un autre côté, si le potentiel externe augmente en un point, la fonction $f^+(\mathbf{r})$ aura une valeur proche de 1 si il y a une faible augmentation du potentiel de répulsion interélectronique en ce point.

Cette deuxième définition n'est, à notre connaissance, jamais utilisée pour calculer les fonctions de Fukui.

En revanche, dans la plupart des études de sélectivité chimique, les fonctions de Fukui sont calculées à l'aide de l'approximation des différences finies appliquée aux équations (30) et (31). Cette méthode entraîne d'importantes erreurs, car les phénomènes de relaxations ne sont pas pris en compte⁴³. De plus cette méthode rend les résultats dépendants du modèle quantique utilisé.

$$f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) \approx \rho_{BV} \quad (2.32)$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \approx \rho_{HO} \quad (2.33)$$

Dans cette approximation les fonctions de Fukui $f^+(\mathbf{r})$ et $f^-(\mathbf{r})$ sont respectivement égales aux densités électroniques des orbitales HO et BV. Ainsi les descripteurs utilisés dans la

théorie des orbitales frontières correspondent à des dérivées du second ordre de la fonctionnelle d'énergie.

Pour obtenir des résultats comparables il est parfois préférable de condenser ces fonctions⁴⁴ sur des sites atomiques ou sur des groupements fonctionnels. On parle alors d'indices condensés⁴⁵. Dans ces conditions, l'information stéréochimique est bien évidemment perdu. De plus, les valeurs numériques dépendent du type d'analyses de population utilisé. Beaucoup de méthodes d'analyses de populations ont été utilisées pour condenser les fonctions de Fukui. Parmi toutes ces méthodes, on peut citer la méthode de Hirshfeld^{46,47}, et celles basées sur l'analyse de Bader⁴⁸ dont une utilisation originale a été proposée par Bulat et al⁴⁹.

3.3.2 Dureté et mollesse locale.

Alors que la dureté et la mollesse sont des paramètres globaux, les expérimentateurs ont parfois utilisé les termes durs et mous à propos d'atomes ou des groupement fonctionnels d'une molécule pour rationaliser leur réactivité. Ainsi pour dériver un analogue local à la mollesse, Parr et Yang⁵⁰ ont proposé :

$$s(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (2.34)$$

La relation avec la fonction de Fukui est immédiate, lorsqu'on applique la règle des dérivées en chaîne :

$$s(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = \mathbf{f}(\mathbf{r}) \times S \quad (2.35)$$

La mollesse locale permet de réunir une information locale sur la sélectivité d'un site moléculaire et une information globale sur la réactivité de la molécule. Ce descripteur est

donc idéal pour comparer la sélectivité de différentes molécules. La plupart des études de sélectivité des molécules utilisent la mollesse locale.

4. Principes de Réactivité.

Comme il a été vu dans les chapitres précédents, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité électronique, a permis d'unifier différents descripteurs. Dans ce cadre théorique très fructueux, différents principes ont aussi pu être démontrés.

4.1 Principe de Sanderson d'égalisation des électronégativités

Après avoir proposé sa propre échelle d'électronégativité^{51,52,53}, basée sur le rapport entre le rayon de la densité électronique d'un atome et le rayon de la densité électronique du gaz rare correspondant, Sanderson⁵⁴ propose un principe d'égalisation totale des électronégativités atomiques dans la molécule :

" Lorsque deux, ou plusieurs atomes d'électronégativités différentes se lient pour former une molécule, il s'établit une égalisation des électronégativités à l'intérieur du composé."

Ce principe sera démontré indépendamment par Politzer et Weinstein⁵⁵, et par Donnelly et Parr⁵⁶ en utilisant un formalisme différent. La démonstration suivante est tiré de l'ouvrage de Parr et Yang¹⁴.

Soient deux atomes ou groupements d'atomes **A** et **B** qui se lient pour former la molécule AB. Lors de la réaction l'énergie totale du système est la somme de l'énergie de chacun des fragments en interaction.

$$E_T = E_A + E_B \quad (2.36)$$

L'optimisation de l'énergie sous l'effet de l'échange d'électron conduit à la relation :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial E_A}{\partial N}\right)_{v(r)} + \left(\frac{\partial E_B}{\partial N}\right)_{v(r)} = 0 \quad (2.37)$$

Comme le nombre d'électron est constant, l'échange d'électrons entre les fragments **A** et **B** peut s'écrire :

$$\partial N = \partial N_A = -\partial N_B \quad (2.38)$$

et donc :

$$\mu_A^f = \mu_B^f \quad (2.39)$$

Ainsi sous l'effet de l'échange d'électrons, les électronégativités des différents fragments s'égalisent. On peut donc déterminer, à partir de ce principe, le transfert de charge entre les deux fragments, en négligeant la variation du potentiel externe. On obtient ainsi l'équation :

$$\Delta N_A = \frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0)}{(\eta_A + \eta_B)} \quad (2.40)$$

L'égalisation des potentiels chimiques ouvre une voie pour calculer les charges partielles des atomes à l'intérieur des molécules⁵⁷, qui ne dépend d'aucune analyse de population.

Comme le potentiel chimique est homogène à un potentiel électrostatique, et que la dureté représente la résistance au transfert de charge, l'équation (2.40) peut être interprétée comme l'équivalent moléculaire de la loi d'Ohm. De plus cette équation confirme l'idée intuitive que le moment dipolaire est proportionnel à la différence d'électronégativité^{58,59}. Il est donc possible à partir du principe d'égalisation des électronégativités de déterminer la répartition des charges partielles à l'intérieur d'une molécule⁶⁰, ou bien, d'estimer les propriétés électroniques globales et les énergies de liaison⁶¹.

4.2. Le principe des acides durs et mous (HSAB).

Plusieurs études de réactions entre acides et bases de Lewis, ont amenés R. G. Pearson à classer les substances en deux catégories, qui ont finalement été nommées dures ou molles⁶². Les caractéristiques physico-chimiques des substances dures et molles ont été rappelées lors de la présentation de la définition de la dureté. Le principe HSAB, affirme que les substances d'une même catégorie préfèrent réagir entre elles. Par exemple, dans la réaction suivante, la recombinaison tend à associer d'un côté les atomes durs, c'est-à-dire le calcium et l'oxygène, et d'un autre côté, les deux atomes « mous » ; le soufre et le cuivre.



Beaucoup d'études expérimentales se sont appuyées sur ce principe pour discuter la direction de réactions chimiques^{63,64,65} ou électrochimiques⁶⁶. D'un point de vue théorique, il a été rapidement imaginé que les substances dures interagissent par liaisons principalement ioniques, alors que les liaisons chimiques entre substances molles sont plutôt covalentes²³. Néanmoins, la seule étude complète qui vise à comprendre les principes physiques qui sous-tendent le principe HSAB, vient tout juste d'être publiée⁶⁷.

Ce principe a pu être démontré en considérant l'énergie de stabilisation due au transfert de charge entre deux fragments.

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B = (\mu_A^0 - \mu_B^0) \Delta N_A + \frac{1}{2}(\eta_A + \eta_B) \Delta N_A^2 + \frac{1}{6} \dots \dots \dots \quad (2.41)$$

En utilisant l'équation (2.37), on obtient au deuxième ordre :

$$\Delta E = -\frac{1}{2}(\eta_A + \eta_B) \Delta N^2 = -\frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0)^2}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (2.42)$$

Cette équation représente la stabilisation énergétique due au transfert de charge. Cette équation peut être réécrite sous la forme :

$$\Delta E = \Delta \Omega_A + \Delta \Omega_B \quad (2.43)$$

avec : $\Delta \Omega_A = -\frac{(\mu_A - \mu_B)^2}{4} \times \frac{\eta_A}{(\eta_A + \eta_B)^2}$ et une expression analogue pour $\Delta \Omega_B$. Pour une différence d'électronégativité donnée entre les deux fragments, l'optimisation de chacun des deux termes $\Delta \Omega_A$ et $\Delta \Omega_B$ est atteinte pour $\eta_A = \eta_B$. Ceci confirme le principe des acides et des bases durs et mous⁶⁸. Dans ces conditions :

$$\Delta \Omega_A = \Delta \Omega_B \quad (2.44)$$

Il est alors assez facile de montrer que Ω correspond au grand potentiel défini par :

$$\Omega_i = E_i - \mu_i(N_i - N_i^0) \quad (2.45)$$

Ainsi à l'équilibre, lorsque les potentiels chimiques de **A** et **B** sont équilibrés, les grand potentiels de **A** et **B** préfèrent être les plus négatifs possibles⁶⁹. Ceci implique que la variable thermodynamique naturelle d'un atome ou d'un fragment à l'intérieur d'une molécule ne soit pas l'énergie mais le grand potentiel.

A partir de ces considérations, Gazquez et Mendez^{70,71} ont proposé une version semi locale du principe, en supposant que si le $k^{\text{ième}}$ atome du fragment **A** se lie au $j^{\text{ième}}$ atome du fragment **B** alors :

$$[\Delta \Omega_{A_i}]_{\min} = [\Delta \Omega_{B_j}]_{\min} \quad (2.46)$$

Une dérivation de cette théorie a amené Geerlings et al⁷² à proposer un critère de rencontre de mollesse locale qui a été testé avec succès sur les réactions de cycloadditions.

4.3 Le principe de dureté maximum.

S'appuyant sur sa très grande connaissance du concept de dureté, Pearson⁷³ en 1987 propose le « principe de dureté maximum ». Celui-ci établit qu'à l'équilibre tout système chimique tend à être aussi dur que possible. En 1991, Parr et Chattaraj⁷⁴ propose une démonstration de ce principe basée sur un théorème de « fluctuation-dissipation de l'énergie » qui nécessite néanmoins des conditions assez strictes ; le potentiel chimique, la température et le potentiel externe doivent être constants. Cette démonstration nécessite d'introduire longuement des notions de mécanique statistiques. C'est pourquoi il est plus simple de donner une autre vision du principe de dureté maximum proposée par Liu et Parr⁷⁵, basée sur une expansion de la fonctionnelle d'énergie.

En effet, toute fonctionnelle de deux variables, dont une locale et une globale, peut être étendue à l'ordre 2 conformément à l'équation suivante⁷⁶ :

$$[g, I(r)] = \text{Const} + \left[g \left(\frac{\partial Q}{\partial g} \right)_{I(r)} + \int I(r) \left(\frac{\delta Q}{\delta I(r)} \right) dr \right] - \frac{1}{2} \left[g^2 \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial g^2} \right) + 2g \int I(r) \left(\frac{\partial}{\partial g} \left(\frac{\partial Q}{\partial I(r)} \right) \right) dr + \iint \frac{\partial^2 Q}{\partial I(r) \partial I(r')} dr dr' \right] \quad (2.46)$$

L'application de cette expression à la fonctionnelle d'énergie conduit immédiatement à l'équation suivante :

$$E[N, v(r)] = N\mu - \frac{1}{2} N^2 \eta + \int v(r) [\rho(r) - Nv(r)] dr - \frac{1}{2} \iint v(r) v(r') \omega(r, r') dr dr' + \dots \quad (2.47)$$

Donc, à potentiel chimique constant et en négligeant les termes locaux, il apparaît que plus la dureté est importante plus l'énergie électronique est basse, et donc plus les électrons sont stabilisés. Ceci confirme bien, qu'à l'équilibre, les systèmes électroniques ont tendance à être aussi durs que possible.

Un grand nombre d'application utilisant ce principe ont été réalisées^{77,78,79,80,81}. Certaines le confirment et montrent qu'une relaxation des contraintes est possible. C'est le cas lorsque les règles de Woodward-Hoffmann^{82,83} sont rationalisées. En revanche certains font état de cas particuliers où ce principe n'est pas vérifié. Par exemple, si on considère les déformations géométriques des molécules, plusieurs études tendent à montrer que la géométrie la plus stable correspond à celle de plus grande dureté⁸⁴. Gazquez, Martinez et Mendez⁸⁵ ont même montré que pour l'élongation d'une liaison diatomique homonucléaire la variation d'énergie pouvait s'écrire :

$$\Delta E \approx -\frac{1}{2} N^2 \Delta \eta \quad (2.48)$$

D'un autre côté Torrent-Sucarrat et al^{86,87} ont montré que ce principe ne s'appliquait pas à certains modes de vibrations, en particulier ceux qui ne sont pas totalement symétriques. Néanmoins, plusieurs exemples montrent que le principe de dureté maximum peut être utilisé pour suivre les réactions chimiques en traçant le profil de dureté⁸⁸. Ce principe théorique semble être à l'origine à la fois du concept de sélectivité en chimie⁸⁹ et du principe HSAB⁹⁰.

5. Théorie cinétique de la réactivité chimique.

Dès le début des années 1930⁹¹, différentes approches théoriques de la réactivité chimique ont été envisagées. Une première approche s'est appuyée sur l'amplitude de densité électronique pour déterminer le champ électrostatique local^{92,93} et ainsi aborder la réactivité entre deux molécules comme un phénomène électrostatique. Une deuxième approche a utilisé le calcul de l'énergie de localisation^{94,95} c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour forcer les électrons à se « déposer » sur un site moléculaire précis. Au début des années 1950, et dans les années 1960, le rôle des « orbitales frontières », c'est-à-dire de l'orbitale occupée la plus haute en énergie, et de l'orbitale vacante la plus basse en énergie, a été reconnu. Cette approche différente basée sur les orbitales moléculaires^{96,97}, a été distinguée par le Prix Nobel

de chimie 1981 attribué conjointement à Fukui et à Hoffmann. Klopman⁹⁸, en utilisant une méthode perturbative, a classifié les réactions chimiques en deux catégories distinctes : Celles contrôlées par le potentiel électrostatique local et dites sous « contrôle de charges », et celles contrôlées par le recouvrement entre les orbitales frontières des deux composées et dites sous « contrôle frontalier ».

La réactivité chimique a trouvé dans le paradigme de la DFT conceptuelle, un cadre théorique extrêmement prometteur.

5.1. Le transfert de charge entre deux molécules.

La possibilité de calculer le transfert de charge entre deux atomes ou deux fragments moléculaires est importante car elle ouvre une voie pour déterminer les charges partielles des atomes à l'intérieur d'une molécule sans utiliser d'analyse de population. L'équation (2.40), basée sur le principe de Sanderson, suppose que le potentiel externe reste constant. Pour compléter cette équation, il est possible d'inclure une composante dépendante du potentiel. Pour cela, il suffit de prendre en compte l'influence de la variation du potentiel externe sur le potentiel chimique.

Ainsi, la variation du potentiel chimique du fragment A est :

$$d\mu_A = \eta_A dN_A + \int f_A(r) \delta v_A(r) dr \quad (2.49)$$

Une fois la liaison formée, on peut écrire :

$$\mu^f = \mu_A^0 + \eta_A \Delta N_A + \int f_A(r) \Delta v_A(r) dr \quad (2.50)$$

une équation similaire peut être écrite pour le fragment B

$$\mu^f = \mu_B^0 + \eta_B \Delta N_B + \int f_B(r) \Delta v_B(r) dr \quad (2.51)$$

L'application du principe d'égalisation des potentiels chimiques et la conservation du nombre d'électrons conduit immédiatement à⁹⁹ :

$$\Delta N_A = -\Delta N_B = \frac{\left[(\mu_B^0 - \mu_A^0) + \int f_B(r) \Delta v_B(r) dr - \int f_A(r) \Delta v_A(r) dr \right]}{(\eta_A + \eta_B)} \quad (2.52)$$

Dans cette équation, la différence de potentiels chimiques, $(\mu_B^0 - \mu_A^0)$, est modérée par les termes dépendants du potentiel externe.

5.2. Energie d'interaction.

Pour réagir, un système chimique doit franchir une barrière d'activation qui correspond principalement à la répulsion électronique entre les réactants. De plus, lors de la réaction chimique, des liaisons sont rompues et d'autres sont créées. Ce processus consomme aussi une certaine énergie. Dans le cas des réactions sous contrôle cinétique, l'état de transition le plus stable doit conduire au produit majoritaire. Il est donc nécessaire d'évaluer, au moins qualitativement, toutes les interactions capables de diminuer l'énergie d'activation, c'est-à-dire de stabiliser l'état de transition.

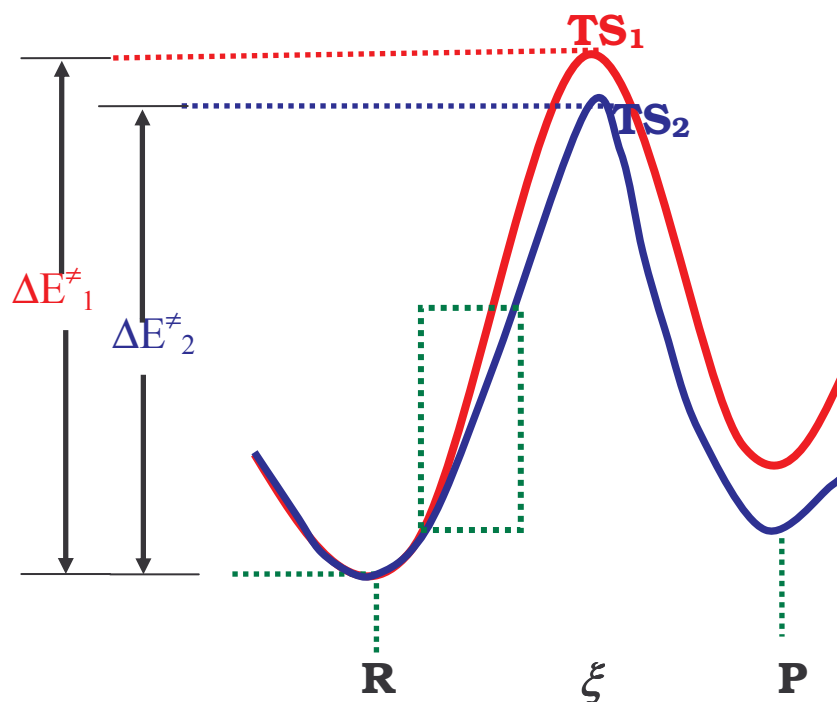


Schéma n°2.2 : Evolution de l'énergie potentielle d'interaction pour deux chemins réactionnels différents

Dans la plupart des théories cinétiques de réactivité et de sélectivité, on évalue ces interactions en début de réaction, c'est pour cette raison qu'il est nécessaire de pouvoir calculer l'interaction énergétique entre deux fragments moléculaires. Ainsi dans le schéma n° 2.2, la pente de l'énergie par rapport au degré d'avancement est déterminée au tout début de la réaction. La pente énergétique la plus faible, c'est-à-dire celle développant les interactions les moins déstabilisantes, conduit à l'état de transition le plus stable, et donc au produit majoritaire si la réaction est sous contrôle cinétique.

Dans l'espace $[N, v(r)]$ représenté sur le schéma n°2.1, la variation de l'énergie électronique d'un fragment moléculaire A peut s'écrire au deuxième ordre :

$$\Delta E_A = \mu_A^0 \Delta N_A + \int \rho_A(r) \Delta v_A(r) dr + \frac{1}{2!} \left[\eta_A \Delta N_A^2 + 2 \Delta N_A \int f_A(r) \Delta v_A(r) dr + \iint \chi_A(r, r') \Delta v_A(r) \Delta v_A(r') dr dr' \right] \quad (2.53)$$

$\Delta v_A(\mathbf{r})$ correspond à la variation de potentiel externe ressenti par le fragment A au point \mathbf{r} . Cette variation peut être décomposée en deux parties distinctes : la variation due au déplacement des noyaux du fragment A et la variation due au potentiel créé en \mathbf{r} par la présence du fragment B . Cette dernière variation contient à la fois la contribution des noyaux et celle des électrons du fragment B .

Pour connaître la variation d'énergie totale du système AB , il faut ajouter la répulsion entre les noyaux des deux fragments ΔV_{nn} .

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B + \Delta V_{nn} \quad (2.54)$$

En considérant le nombre d'électrons du système AB comme constant, la variation d'énergie peut être décomposée en trois contributions principales :

- une énergie d'interaction électrostatique,
- une énergie d'interaction covalente,
- un terme d'interaction dû à la polarisation.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{électrostatique}} + \Delta E_{\text{transfert de charge}} + \Delta E_{\text{polarisation}} \quad (2.55)$$

En fonction des descripteurs dérivés de l'énergie, ces différentes contributions peuvent s'écrire :

$$\Delta E_{\text{électrostatique}} = \int \rho_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \Delta V_{nn} \quad (2.56)$$

$$\Delta E_{\text{transfert de charge}} = -(\eta_A + \eta_B) \Delta N^2 = -\frac{\left[(\mu_B^0 - \mu_A^0) + \int f_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int f_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^2}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (2.57)$$

$$\Delta E_{\text{polarisation}} = \frac{1}{2} \left[\iint \chi_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta v_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \iint \chi_B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta v_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right] \quad (2.58)$$

On peut remarquer que parmi tous les termes d'interaction, celui qui correspond au transfert de charge est toujours négatif, car la dureté est un terme toujours positif. Il s'agit

donc d'un terme qui stabilise le système. Dès 1978, Huheey¹⁰⁰ faisait remarquer que la stabilisation due au transfert de charge était d'autant plus grande que la dureté de chaque réactif était faible. Ce qui explique pourquoi les réactifs mous préfèrent réagir avec les réactifs mous. On remarque que lorsque ce terme est important, la sélectivité de la réaction est guidée par les fonctions de Fukui. En revanche, si les réactifs sont durs, ce terme de transfert de charge devient négligeable devant le terme électrostatique. Lorsque le terme électrostatique est prépondérant la sélectivité de la réaction est guidée par la densité électronique¹⁰¹. On obtient bien, à l'aide de ces équations, les mêmes conclusions que celles de Klopman. C'est ainsi que selon la dureté des réactifs l'indice local de sélectivité sera différent^{102,103}.

Pour que le terme de polarisation soit important, il faut que la réaction implique une espèce polarisante et une espèce polarisable, c'est-à-dire une espèce dure et une espèce molle. Comme discuté précédemment, ces interactions ne sont pas les plus favorables. En revanche, cette dernière interaction permet sûrement de discuter le caractère ionique d'une liaison covalente, ou le caractère covalent d'une liaison ionique, c'est-à-dire de rationaliser les règles de Fajan¹⁰⁴.

5. Conclusion.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a permis de donner un cadre conceptuel à l'étude de la réactivité et de la sélectivité d'une réaction chimique. Au travers des dérivées successives de l'énergie par rapport au nombre d'électrons ou par rapport au potentiel externe, l'ensemble des descripteurs locaux et globaux ont trouvé une définition mathématique précise et souvent une signification physique. Finalement, des principes, par exemple celui des acides durs et mous ou bien le principe d'égalisation des électronégativités, ont pu être démontrés et une justification théorique a pu être fournie. Néanmoins, plusieurs domaines restent encore à explorer. En particulier comment relier le principe de dureté maximum à la sélectivité d'une réaction chimique. C'est l'objet du chapitre suivant.

Références :

- ¹ Fukui, K.; Yonezawa, Y.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 722
- ² Fukui, K.; *Theory of orientation and stereoselection*, Springer-Verlag, Berlin, **1972**
- ³ Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533
- ⁴ Pearson, R. G. ; *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**
- ⁵ Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 223
- ⁶ Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793
- ⁷ Thomas, L. H.; *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, 23, 542
- ⁸ Fermi, E. *Z.Phys.* **1935**, 96, 431
- ⁹ Dirac, P. A. M. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1930**, 26, 376
- ¹⁰ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864
- ¹¹ Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133
- ¹² Koch, W.; Holthausen, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition **2001** Wiley-VCH Verlag
- ¹³ Parr, R. G.; Yang, W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, 46, 701
- ¹⁴ Parr, R. G. ; Yang, W. *In Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press and Clarendon Press : New York and Oxford, **1989** p 51
- ¹⁵ Wang, W.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, 82, 6723
- ¹⁶ Perdew, J. P.; Parr, R. G. ; Levy, M. ; Balduz, J. L. Jr. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 1691
- ¹⁷ Chermette, H. *J. Comp. Chem.* **1999**, 20, 129
- ¹⁸ Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 308.
- ¹⁹ Iczkowski, R. P.; Margrave, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3547
- ²⁰ Hinze, J.; Whitehead, M. A. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 148
- ²¹ Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 782
- ²² Chermette, H.; Lissillour, R. *L'actualité Chimique*, Avril **1985**, 59

- ²³ Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533
- ²⁴ Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581
- ²⁵ Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 643
- ²⁶ Parr, R. G. ; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512
- ²⁷ Koopmans, T. A. *Physica* **1933**, 1, 104
- ²⁸ Chattaraj, P. K.; Cedillo, A.; Parr, R. G. *Chem. Phys.* **1996**, 204, 429
- ²⁹ Senet, P. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 275, 527
- ³⁰ Harbola, M. K.; Parr, R. G.; Lee, C. J. *Chem. Phys.* **1991**, 94, 6055
- ³¹ Huheey, J.E. *J. Chem. Phys.* **1965**, 69, 3284
- ³² Politzer, P. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 1072
- ³³ Parr, R. G.; Von Sventpaly, L.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1922
- ³⁴ Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. *Chem. Rev.* **2006**; 106(6); 2065-2091.
- ³⁵ Perez, P.; Toro-Labbé, A.; Contreras, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5527
- ³⁶ Olah, J.; De Proft, F.; Veszpremi, T.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1608
- ³⁷ Roy, R. K.; Usha, V.; Paulovic, J.; Hirao, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4601-4606
- ³⁸ Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4550
- ³⁹ Melin, J.; Aparicio, F.; Subramanian, V.; Galvan, M.; Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2487-2491
- ⁴⁰ Parr, R.G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049
- ⁴¹ Ayers, P. W ; Levy, M. *Theo. Chem. Acc.* **2000**, 103, 353
- ⁴² Roy, R. K.; Pal, S.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8236
- ⁴³ Bartolotti, L. J.; Ayers, P. W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1146-1151
- ⁴⁴ Parr, R. G.; Mortier, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5708
- ⁴⁵ Fuentealba, P. ; Perez, P ; Contreras, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2544
- ⁴⁶ Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **1977**, 44, 129

- ⁴⁷ Olah, J.; Van Alsenoy, C.; Sannigrahi, A.B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3885-3890
- ⁴⁸ Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1990; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- ⁴⁹ Bulat, F.; Chamorro, E.; Fuentealba, P.; Toro-Labbé, A. *J. Chem. Phys. A* **2004**,
- ⁵⁰ Yang, W.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1985**, *82*, 6723
- ⁵¹ Sanderson, R. T. *J. Chem. Educ.* **1954**, *31*, 238
- ⁵² Sanderson, R. T., *Chemical Bond and Bond Energy*, Acad Press, New York 1^{er} éd **1971**
- ⁵³ Sanderson, R. T. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1553
- ⁵⁴ Sanderson, R. T. *Science* **1951**, *114*, 670
- ⁵⁵ Politzer, P.; Weinstein, H. *J. Chem. Phys.* 1979, **71**, 4218.
- ⁵⁶ Donnelly, R. A. ; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* 1978, *69*, 4431
- ⁵⁷ Cong, Y.; Yang, Z-Z *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 324
- ⁵⁸ Malone, J. G. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 197
- ⁵⁹ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, **1960**, 3^{ème} éd. Ithaca: Cornell. p80
- ⁶⁰ Huheey, J. E. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3284
- ⁶¹ Gutierrez-Oliva, S; Jaque, P.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8955
- ⁶² Pearson, R. G. *Hard and Soft Acid and Bases* ; Dowden, Hutchinson & Ross : Stroudenbury, PA **1973**
- ⁶³ Pearson, R. G.; Sobel, H.; Songstad, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 319
- ⁶⁴ Pearson, R. G. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2131
- ⁶⁵ Hocquet, A.; Toro-Labbé, A.; Chermette, H. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *686*, 213
- ⁶⁶ Marcus, Y. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4422
- ⁶⁷ Ayers, P. W.; Parr, R. G.; Pearson, R.G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *126*, 194107
- ⁶⁸ Chattaraj, P. K.; Lee, H.; Parr, R. G. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1855
- ⁶⁹ Hill, T. L. *Statistical Mechanics*, Mc Graw-Hill, New York **1956**, p72

- ⁷⁰ Mendez, F.; Gazquez, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9298
- ⁷¹ Gazquez, J. L.; Mendez, F. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4591
- ⁷² Damoun, S.; Van de Woude, G.; Mendez, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 86
- ⁷³ Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 571
- ⁷⁴ Parr, R. G.; Chattaraj, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1854
- ⁷⁵ Liu, S.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5583
- ⁷⁶ Liu, S. *Phys. Rev. A* **1996**, 54, 1328
- ⁷⁷ Gutierrez-Oliva, S.; Letelier, J. R.; Toro-Labbé, A. *Mol. Phys.* **1999**, 96, 61
- ⁷⁸ Chattaraj, P. K.; Fuentealba, P.; Jaque, P.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 307
- ⁷⁹ Sola, M.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8847
- ⁸⁰ Jaque, P.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 995
- ⁸¹ Mineva, T.; Russo, N.; Sicilla, E.; Toscano, M. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, 101, 388
- ⁸² Chattaraj, P. K.; Fuentealba, P.; Gomez, B.; Contreras, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 348-351
- ⁸³ De Proft, F.; Ayers, P. W.; Fias, S.; Geerlings, P.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, soumis
- ⁸⁴ Warren D. S.; Gilmarc, B.M. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, 49, 207
- ⁸⁵ Gazquez, J. L.; Martinez, A.; Mendez, F. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4059
- ⁸⁶ Torrent-Sucarrat, M.; Duran, M.; Luis, J.M.; Sola, M.; *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 615
- ⁸⁷ Torrent-Sucarrat, M.; Duran, M.; Luis, J. M.; Sola, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7951
- ⁸⁸ Chandra, A. K.; Uchimaru, T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3578
- ⁸⁹ Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 342
- ⁹⁰ Chattaraj, P. K.; Ayers, P. W. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 086101
- ⁹¹ Pauling, L.; Wheland, G. W. *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 362
- ⁹² Pullman, A. ; Pullman B. *Experientia* **1946**, 2, 364
- ⁹³ Dewar, M. J. C. *Trans. Farad. Soc.* **1946**, 42, 764

⁹⁴ Wheland, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 54, 900

⁹⁵ Dewar, M. J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3357

⁹⁶ K. Fukui *In Theory of Orientation and Stereoselection* ;Springer-Verlag: Berlin **1975**

⁹⁷ Woodward, R. B.; Hoffman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2511

⁹⁸ Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 223

⁹⁹ Berkowitz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4823

¹⁰⁰ Huheey, J.E. *Inorganic Chemistry* ; Principle of structure and reactivity, 2nd edn. New York: Arper and Row **1978**

¹⁰¹ Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 511

¹⁰² Li, Y.; Evans, N. S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7756

¹⁰³ Melin, J.; Aparicio, F.; Subramanian, V.; Galvan, M.; Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2487

¹⁰⁴ Fajans; K. *Naturwissenschaften* **1923**,11,65.

*Quand on voit d'excellents chimistes qui disent que des molécules
qu'ils n'ont jamais vues, se soudent, se repoussent, se recherchent, il y
a là un atome qui va chercher un serrurier pour se river à l'atome
voisin. Tout cela est d'une puérilité à laquelle il faut que nous
échappions*

Sainte-Claire Deville

Chapitre 3. Un nouveau descripteur dual de sélectivité.

1. Introduction.

Depuis une décennie, les descripteurs locaux de réactivités dérivés de la DFT ont été largement utilisés pour prédire les sites moléculaires les plus réactifs vis-à-vis d'une attaque électrophile¹, nucléophile^{2,3}, ou concertée⁴. Il semble admis que le site moléculaire ayant la plus grande fonction de Fukui $f^+(r)$ ou $f^-(r)$ doit être celui le plus susceptible de réagir avec les électrophiles ou les nucléophiles. En général, les différentes études ont montrés l'efficacité des descripteurs locaux.

Malgré leurs performances, au cours de ces études, certains cas ont mis en évidence les limites de ces indices de sélectivité. Par exemple, les valeurs numériques des indices condensés aux atomes sont fortement dépendantes du modèle quantique utilisé^{5,6}, ou bien la faible discrimination entre deux sites moléculaires qui empêche de classer précisément un site moléculaire comme **électrophile** ou comme **nucléophile**. D'autres limites, dues à la variable quantique utilisée, ont été mit en exergue, comme l'impossibilité de prédire les interactions déstabilisantes et par conséquent, de déterminer les angles d'attaques optimaux. Enfin certaines imperfections sont contraires au sens physique. Un exemple important est le cas des groupement carbonyles, dont les fonctions de Fukui prédisent bien le carbone comme le site le plus électrophile, mais qui attribuent à l'oxygène un caractère électrophile non négligeable. Ce qui est tout à fait contraire aux résultats expérimentaux.

Pour pallier ces inconvénients, différentes méthodes ont été employées, qu'il est possible de classer en deux catégories :

- La mise au point de critères d'utilisation des indices originaux.
- La dérivation d'autres indices supposés présenter une meilleure discrimination⁷.

Dans la première catégorie, le critère de rencontre des molleses locales a été proposé par Damoun et al⁸, tandis que le calcul d'intégrales de recouvrement des fonctions de Fukui a été étudié par Clark, Ellis et Snurr⁹. Néanmoins l'approche théorique et la méthode utilisée dépendent du problème abordé^{10,11}, même si une généralisation du critère a été proposée¹². Dans la seconde catégorie, plusieurs descripteurs originaux ont été proposés. L'électrophilicité ou la nucleophilicité relative, proposés par Roy et al^{13,14} définis comme le rapport entre les molleses locales électrophiles et nucléophiles, en sont un exemple. En général, ces nouveaux indices n'ont aucune signification physique. Ceci n'est pas fondamentalement préjudiciable à leurs utilisation ni à leur efficacité, mais en revanche exclut la définition précise de leur champ d'application.

L'introduction d'un nouveau descripteur dual de réactivité^{15,16}, entre incontestablement dans la deuxième catégorie. Il présente différents avantages par rapport aux indices précédents. Il possède une signification physique indiscutable. Son domaine d'utilisation est clairement identifié, et enfin les valeurs numériques du descripteur sont encadrées et donc vérifiables. Le but de ce chapitre est donc de poser clairement les principes physiques qui fondent le descripteur. Ainsi, le premier paragraphe détaille la définition et les propriétés mathématiques du descripteur dual. Dans ce paragraphe les relations entre le descripteur et les fonctions de Fukui mettent en lumière l'adéquation entre le signe des valeurs du descripteur et le caractère nucléophile ou électrophile d'un site moléculaire. Le

deuxième paragraphe est consacré au lien entre le descripteur et la contribution covalente de l'énergie d'interaction entre deux molécules. Dans cette partie, le champ d'application est limité aux réactions sous contrôle frontalier. Enfin, la dernière partie, est consacrée à démontrer que cette approche est en cohérence avec l'application du principe de dureté maximum.

2. Définition et propriétés mathématiques du descripteur dual.

2.1 Définition physique et normalisation du descripteur.

Le descripteur dual de réactivité peut être défini :

- soit comme la réponse des fonctions de Fukui¹⁷ à la variation du nombre d'électron du système.
- Soit comme la variation de la dureté système lorsque le potentiel externe change.

Il est important de garder en mémoire que les fonctions de Fukui correspondent à la réponse de la densité électronique au changement du nombre de particules. Ceci se traduit mathématiquement par la relation suivante :

$$\Delta f(r) = \left(\frac{\partial f(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta \eta}{\delta v(r)} \right)_N \quad (3.1)$$

Comme les fonctions de Fukui sont normalisées (2.24) il vient :

$$\frac{\partial}{\partial N} \int f(r) dr = 0$$

et

$$\int \Delta f(r) dr = 0 \quad (3.2)$$

Bien que le descripteur corresponde à une correction du troisième ordre à l'énergie, différents arguments théoriques permettent de présumer de son importance pour la prédiction du caractère électrophile ou nucléophile d'un site moléculaire, c'est-à-dire dans le processus de sélectivité.

2.2 Relations avec les fonctions de Fukui.

A partir des définitions mathématiques, il est possible de trouver des relations liant l'indice dual et les fonctions de Fukui électrophiles, nucléophiles et radicalaires. Pour un système ayant N_0 électrons, la définition des fonctions de Fukui électrophiles et nucléophiles est respectivement la dérivée à droite et à gauche de la densité électronique par rapport au nombre d'électrons¹⁸ :

$$f^+(r, N_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\rho(r, N_0 + \varepsilon) - \rho(r, N_0)}{\varepsilon} \quad (3.3)$$

et

$$f^-(r, N_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\rho(r, N_0) - \rho(r, N_0 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (3.4)$$

Enfin la fonction de Fukui radicalaire est définie comme la moyenne des deux fonctions précédentes, soit :

$$f^\circ(r, N_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\rho(r, N_0 + \varepsilon) - \rho(r, N_0 - \varepsilon)}{2\varepsilon} \quad (3.5)$$

Un changement de variable utilisant $\alpha = N_0 + \frac{\varepsilon}{2}$ et $\beta = N_0 - \frac{\varepsilon}{2}$, permet de réécrire les fonctions de Fukui ainsi :

$$f^+(r, N_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\rho(r, \alpha + \frac{\varepsilon}{2}) - \rho(r, \alpha - \frac{\varepsilon}{2})}{\varepsilon} \approx f(r, \alpha) \quad (3.6)$$

$$f^-(r, N_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\rho(r, \beta + \frac{\varepsilon}{2}) - \rho(r, \beta - \frac{\varepsilon}{2})}{\varepsilon} \approx f(r, \beta) \quad (3.7)$$

Cette équation permet de déduire que les dérivées à droite et à gauche, peuvent être approximées par la valeur des dérivés en des points légèrement déplacés à droite ou à gauche par rapport à N_0 , c'est-à-dire aux points : $\left(N_0 \pm \frac{\varepsilon}{2}\right)$. Comme le déplacement est infinitésimal, les fonctions de Fukui peuvent être calculées approximativement par un développement limité au premier ordre :

$$f^+(r, N_0) \approx f(r, \alpha) \approx f^o(r, N_0) + \left(\frac{\partial f(r, N_0)}{\partial N}\right) \frac{\varepsilon}{2} = f^o(r, N_0) + \frac{1}{2} \Delta f(r) \times \varepsilon \quad (3.8)$$

$$f^-(r, N) \approx f(r, \beta) \approx f^o(r, N_0) - \left(\frac{\partial f(r, N_0)}{\partial N}\right) \frac{\varepsilon}{2} = f^o(r, N_0) - \frac{1}{2} \Delta f(r) \times \varepsilon \quad (3.9)$$

L'application des différences finies aux équations (3.8) et (3.9), ou bien en fixant $\varepsilon = 1$, conduit aux expressions approximatives suivantes :

$$f^+(r) = f^o(r) + \frac{1}{2} \Delta f(r) \quad (3.10)$$

$$f^-(r) = f^o(r) - \frac{1}{2} \Delta f(r) \quad (3.11)$$

Il apparaît que les fonctions de Fukui électrophiles et nucléophiles ont une partie commune $f^o(r)$ tandis que la partie différentielle est donnée par le descripteur dual $\Delta f(r)$. On peut donc considérer la fonction de Fukui radicalaire comme une référence à partir de laquelle le caractère électrophile ou nucléophile d'un site moléculaire peut être mesuré. Le comportement électrophile ou nucléophile d'un atome dans la molécule peut donc être caractérisé de manière alternative par le signe et l'amplitude de la fonction $\Delta f(r)$:

- Si la valeur du descripteur dual en un point est nulle ($\Delta f(\mathbf{r}) = 0$), alors en ce point la valeur de la fonction de Fukui électrophile est égale à la valeur de la fonction de Fukui nucléophile, et est aussi égale à la valeur de la fonction de Fukui radicalaire. Ce point réagira de manière équivalente à une attaque électrophile et à une attaque nucléophile. Sa réactivité est donc mal définie, il n'est ni nucléophile, ni électrophile.
- Si $\Delta f(\mathbf{r}) > 0$ au point \mathbf{r} , alors la fonction de Fukui électrophile s'accroît par rapport à la moyenne en ce point et le site moléculaire à un caractère électrophile.
- Si $\Delta f(\mathbf{r}) < 0$ au point \mathbf{r} , alors la fonction de Fukui nucléophile s'accroît par rapport à la moyenne en ce point et le site moléculaire à un caractère nucléophile.

L'analyse des équations (3.8) et (3.9), montre que la différentiation entre la réactivité d'un site vis-à-vis d'une attaque électrophile ou nucléophile, correspond à la réponse de la dureté globale du système électronique à la modification du potentiel externe en ce point.

C'est dans ce contexte que le descripteur dual peut être utilisé au même titre que les fonctions de Fukui pour caractériser le comportement chimique d'un atome ou d'un groupement d'atomes à l'intérieur d'une molécule.

Les équations (3.8) et (3.9) ont une autre application qu'il était difficile de concevoir initialement. En effet, les fonctions de Fukui sont généralement déterminées par différences finies à partir de la densité électronique des systèmes N_0+1 et N_0-1 . La qualité des résultats

obtenus par cette méthode est par conséquent discutable. C'est pour cette raison que nombre d'études ont été mené pour obtenir des expressions analytiques des fonctions de Fukui. Malheureusement dans la plupart des cas, c'est la fonction de Fukui radicalaire $f^0(r)$ qui est obtenue. C'est-à-dire qu'il n'y a aucune information sur la réactivité chimique vis-à-vis des électrophiles et des nucléophiles. Les équations (3.10) et (3.11) résolvent partiellement ce problème puisqu'il est possible d'extraire des expressions approximatives des fonctions de Fukui électrophiles et nucléophiles à partir de la fonction de Fukui radicalaire.

2.3 Expression approximative et encadrement du descripteur dual.

Il est maintenant important de pouvoir calculer, au moins de manière approximative le descripteur dual de sélectivité. En utilisant les deux dernières équations, une expression approximative et une méthode d'encadrement des résultats sont obtenues simultanément. En effet, la différence entre (3.10) et (3.11) conduit directement à la relation :

$$\Delta f(r) = [f^+(r) - f^-(r)] \quad (3.12)$$

Cette relation permet de calculer approximativement le descripteur par toutes les méthodes déjà utilisées pour calculer les fonctions de Fukui. Malheureusement, comme ces méthodes sont dépendantes de la méthode quantique choisie, les valeurs obtenues pour le descripteur dual seront, elles aussi, dépendantes de la méthode. Il pourrait être intéressant d'étudier l'effet du modèle quantique sur les résultats numériques du descripteur.

L'application de l'approximation des différences finies, et du théorème de Koopmans pour le calcul des fonctions de Fukui conduit à l'expression suivant du descripteur dual :

$$\Delta f(r) = [\rho_{BV}(r) - \rho_{HO}(r)] \quad (3.13)$$

Dans cette expression le descripteur peut être défini comme la différence entre la densité des orbitales frontières en un point r . Il correspond alors à la réponse de l'écart énergétique entre les orbitales frontières sous l'effet d'une variation du potentiel externe.

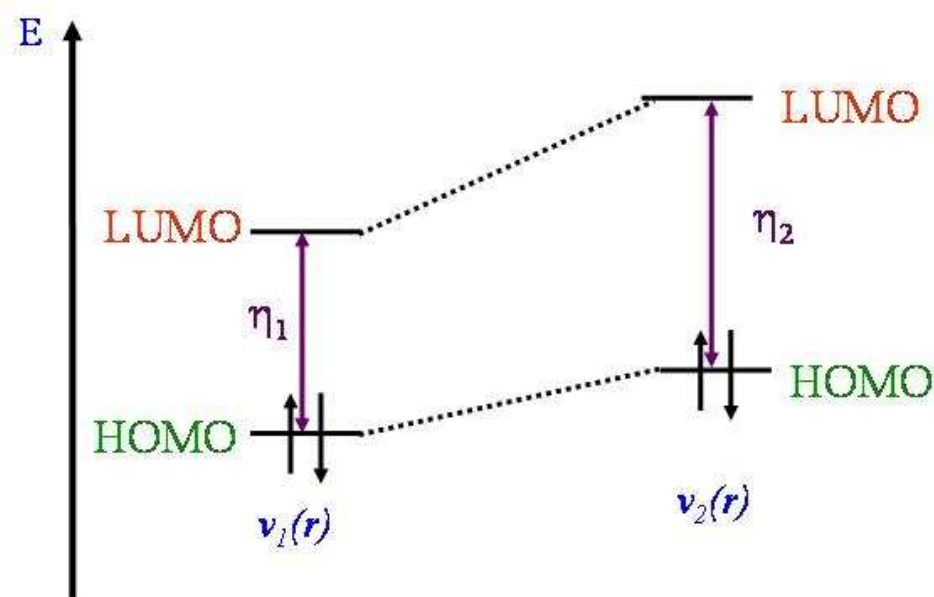


Schéma n° 3.1

L'équation (3.12) permet aussi d'encadrer les valeurs du descripteur. En effet les fonctions de Fukui sont réputées positives et leurs valeurs en un point sont inférieures à 1 comme le montre l'équation (2.25). Les valeurs du descripteur dual sont donc comprises entre -1 et 1:

$$-1 < \Delta f(r) < 1 \quad (3.13)$$

Les équations (3.2) et (3.13) permettent de vérifier si les résultats numériques obtenus sont cohérents. En particulier, la somme des valeurs des indices condensés doit être nulle et chaque valeur doit être dans l'intervalle donné par l'inéquation (3.13).

2.3 Analyse du terme d'interaction covalent.

Le terme d'interaction covalent, décrit par l'équation (2.57), est rappelé ci-dessous.

$$\Delta E_{\text{transfert de charge}} = - \frac{\left[(\mu_B^0 - \mu_A^0) + \int f_B(r) \Delta v_B(r) dr - \int f_A(r) \Delta v_A(r) dr \right]^2}{2(\eta_A + \eta_B)}.$$

Cette contribution toujours négative a tendance à stabiliser le système. Néanmoins, le rôle des contributions locales n'est pas encore totalement éclairci. De plus, les changements dus à la variation du potentiel externe vont faire varier le dénominateur de cette expression. Pour pouvoir analyser ces variations, il est possible de réécrire le dénominateur sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} (\eta_A + \eta_B) &= (\varepsilon_A^{BV} - \varepsilon_A^{HO}) + (\varepsilon_B^{BV} - \varepsilon_B^{HO}) \\ &= (\varepsilon_A^{BV} - \varepsilon_B^{HO}) + (\varepsilon_B^{BV} - \varepsilon_A^{HO}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Cette expression va permettre de suivre les variations du dénominateur de la contribution covalente.

L'analyse de ce terme d'interaction va permettre de redéfinir le descripteur, et de mieux en comprendre la signification physique. Pour réaliser cette analyse, il est aussi nécessaire d'introduire une expression analytique du potentiel externe décrivant l'influence d'une molécule sur son partenaire chimique. L'expression suivante est empruntée à Parr et Ayer¹⁹ :

$$v_A(r') = v_B^N(r') + \left[\int \frac{\rho_B(r)}{|r-r'|} dr + v_B^{XC}(r') \right] \quad (3.15)$$

Dans cette expression, le potentiel que ressent au point \mathbf{r}' , la molécule A est dû à trois contributions distinctes :

- La première, $v_B^N(\mathbf{r})$, correspond au potentiel créé par les noyaux de B .
- La deuxième contribution, $\int \frac{\rho_B(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}$, représente le potentiel d'interaction électrostatique créé par les électrons de la molécule B .
- La troisième prend en considération les effets quantiques, tels l'échange et la corrélation électronique des électrons de la molécule B sur ceux de la molécule A .

L'introduction de l'équation (3.14) dans l'équation (2.57) permet de définir sept termes dont chacun représente une interaction spécifique.

$$A = \mu_B^0 - \mu_A^0 = \Delta\mu^0;$$

$$B = \int f_B(\mathbf{r}) v_A^N(\mathbf{r}') d\mathbf{r};$$

$$C = \iint \frac{f_B(\mathbf{r}) \rho_A(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}';$$

$$D = \int f_B(\mathbf{r}) v_A^{XC}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}$$

$$E = - \int f_A(\mathbf{r}') v_B^N(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'$$

$$G = - \int f_A(\mathbf{r}') v_B^{XC}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'$$

$$F = - \iint \frac{f_A(\mathbf{r}') \rho_B(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

Une permutation des indices des termes E , F et G conduit à l'opposé des termes, B , C , D .

Pour une meilleure compréhension des interactions, il est nécessaire d'identifier l'une des deux molécules, à un électrophile tandis que l'autre sera considérée comme un nucléophile. Ainsi, supposons que B est le nucléophile tandis que A joue le rôle de l'électrophile. Dans ces conditions, $\mu_B^0 > \mu_A^0$, ce qui permet d'affirmer que le terme A est positif. De plus, $f_B(r) = f_B^-(r)$ et $f_A(r) = f_A^+(r)$. Finalement les fonctions de Fukui seront identifiées aux densités électroniques des orbitales frontières²⁰. Donc $f_B^-(r) \approx \rho_B^{HO}(r)$ et $f_A^+(r) \approx \rho_A^{BV}(r)$. A l'aide de ces approximations, les différentes interactions décrites par les termes B, C, D, E, F, G peuvent être caractérisées qualitativement.

2.3.1 Les termes B et E .

En utilisant les approximations précédentes, les termes B et E s'écrivent :

$$B = \int \rho_B^{HO}(r) v_A^N(r) dr \text{ et } E = - \int \rho_A^{BV}(r') v_B^N(r') dr'$$

Ces deux termes sont de signe opposé. Comme le potentiel créé par les noyaux des atomes composant les molécules peut être exprimé par :

$$v_{A/B}^N(r) = \sum_{N_{A/B}} - \frac{Z_{N_{A/B}}}{|r - R_{N_{A/B}}|}$$

est toujours négatif, ceci permet de déduire que $B < 0$ et que $E > 0$. B et E représentent les intégrales de recouvrement entre la densité électronique d'une orbitale frontière d'une molécule avec le potentiel créé par les noyaux de l'autre molécule. Ces intégrales correspondent donc à la variation d'énergie de l'orbitale frontière considérée due à la présence des noyaux de l'autre molécule. Selon le signe de chacune de ces deux intégrales, il apparaît que l'orbitale la plus haute occupée (HO) du nucléophile est stabilisée, tandis que l'orbitale la plus basse vacante (BV) de l'électrophile est déstabilisée. L'équation (3.14) indique que l'interaction entre les noyaux d'une molécule avec les densités frontières de l'autre molécule a

tendance à augmenter la valeur du dénominateur et ainsi à décroître la valeur de l'énergie d'interaction covalente.

2.3.2 Les termes D et G .

Les termes D et G peuvent maintenant se réécrire sous la forme :

$$D = \int \rho_B^{HO}(r) v_A^{XC}(r) dr \text{ et } G = -\int \rho_A^{BV}(r') v_B^{XC}(r') dr'$$

Une représentation physique de ces termes serait la projection du potentiel d'échange corrélation d'une molécule sur la densité des orbitales frontières de l'autre. Comme le potentiel d'échange corrélation est stabilisant ($v_{A/B}^{XC}(r) < 0$), le terme D est négatif tandis que le terme G est positif. Par conséquent, la valeur de l'expression (3.13) croît, ce qui fait diminuer l'énergie de transfert de charge.

2.3.3. Les termes C et F

En prenant en compte les approximations mentionnées en début de paragraphe, les termes C et F s'écrivent :

$$C = \iint \frac{\rho_B^{HO}(r) \rho_A(r')}{|r - r'|} dr dr' \text{ et } F = -\iint \frac{\rho_A^{LUMO}(r') \rho_B(r)}{|r - r'|} dr dr'$$

Ce sont des interactions électrostatiques entre la densité frontière d'une molécule et la densité totale de l'autre. Il est évident que C est positif, tandis que F est négatif. Cela signifie que l'énergie de la HO croît, c'est-à-dire que cette orbitale est déstabilisée par la présence de densité électronique de l'électrophile. D'un autre côté, la BV de l'électrophile est stabilisée par la présence de la densité électronique de l'électrophile. Cet effet global tend à diminuer le dénominateur de l'énergie d'interaction covalente, et ainsi augmenter la stabilisation du système. Un résumé des résultats qualitatifs obtenus est proposé dans le tableau suivant.

Termes	Intégrales	Signe	Variation de l'énergie de l'orbitale frontière	$\Delta(\eta_A+\eta_B)$
<i>A</i>	$\Delta\mu$	+		
<i>B</i>	$\int \rho_B^{HOMO}(r) v_A^{nuclei}(r) dr$	-	$\Delta\varepsilon_H^B < 0$	> 0
<i>C</i>	$\iint \frac{\rho_B^{HOMO}(r) \rho_A(r')}{ r-r' } dr dr'$	+	$\Delta\varepsilon_H^B > 0$	< 0
<i>D</i>	$\int \rho_B^{HOMO}(r) v_A^{xc}(r) dr$	-	$\Delta\varepsilon_H^B < 0$	> 0
<i>E</i>	$-\int \rho_A^{LUMO}(r') v_B^{nuclei}(r') dr'$	+	$\Delta\varepsilon_L^A > 0$	> 0
<i>F</i>	$-\iint \frac{\rho_A^{LUMO}(r') \rho_B(r)}{ r-r' } dr dr'$	-	$\Delta\varepsilon_L^A < 0$	< 0
<i>G</i>	$-\int \rho_A^{LUMO}(r') v_A^{xc}(r') dr'$	+	$\Delta\varepsilon_L^A > 0$	> 0

Tableau 3.1 : Caractérisation des différents termes de la contribution covalente à l'énergie d'interaction

Il s'agit maintenant de rechercher une optimisation du numérateur de l'expression de l'énergie d'interaction covalente.

2.3.4. Optimisation du numérateur.

Parr et Yang ont proposé une voie pour aborder le problème de l'optimisation du numérateur. Pour des interactions entre molécules molles, c'est-à-dire des espèces dont la liaison est fondamentalement covalente, la différence d'électronégativité doit être négligeable par rapport aux termes frontières. En effet, lorsque la différence d'électronégativité est importante entre les deux partenaires chimiques, la liaison a un caractère ionique fortement marqué. Dans le cas particulier que nous avons imposé, à savoir $\Delta\mu > 0$, tous les termes positifs du tableau 3.1 ont tendance à renforcer le caractère ionique de la liaison, tandis que tous les termes négatifs ont tendance à renforcer le caractère covalent de la liaison.

Dans le contexte de l'approximation des orbitales frontières, les termes C et F doivent gouverner la sélectivité de la réaction, puisqu'ils correspondent aux interactions entre les fonctions de Fukui d'une molécule et la densité électronique de l'autre molécule. Leur optimisation aura tendance à diminuer l'écart énergétique entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile, c'est à dire à augmenter l'interaction entre ces deux orbitales selon la théorie des perturbations.

Une analyse plus approfondie peut être effectuée en décomposant la densité électronique en la somme de la contribution individuelle de chaque orbitale :

$$\rho(r) = \sum_{occ} \rho_i(r)$$

En substituant cette expression dans le terme C il vient :

$$C = \iint \frac{\rho_B^{HO}(r) \left[\sum_1^{HO} \rho_i(r') \right]_A}{|r - r'|} dr dr'$$

$$= \iint \frac{\rho_B^{HO}(r) \rho_A^{HO}(r')}{|r - r'|} dr dr' + \iint \frac{\rho_B^{HO}(r) \left[\sum_1^{HO-1} \rho_i(r') \right]_A}{|r - r'|} dr dr' = C_1 + C_2$$

De manière équivalente le terme F peut être décomposé en deux contributions :

$$F_1 = -\iint \frac{\rho_A^{BV}(r') \rho_B^{HO}(r)}{|r - r'|} dr dr' \text{ et } F_2 = -\iint \frac{\rho_A^{BV}(r') \left[\sum_1^{HO-1} \rho_i(r) \right]_B}{|r - r'|} dr dr'$$

C_2 représente la déstabilisation de la HO du nucléophile due à la densité électronique de cœur de l'électrophile. Similairement, F_2 , représente la stabilisation de la BV de l'électrophile due à la densité de cœur du nucléophile. Les deux termes tendent à diminuer la dureté des deux réactifs. Dans le contexte de la théorie des orbitales frontières les termes C_1 et F_1 doivent être prédominants. La somme de ces deux termes est :

$$C_1 + F_1 = \iint \frac{\rho_B^{HO}(r) \rho_A^{HO}(r')}{|r - r'|} dr dr' - \iint \frac{\rho_A^{BV}(r') \rho_B^{HO}(r)}{|r - r'|} dr dr'$$

$$= - \left\{ \iint \frac{\rho_B^{HO}(r)}{|r - r'|} [\rho_A^{BV}(r') - \rho_A^{HO}(r')] dr dr' \right\} \quad (3.16)$$

A l'évidence, le terme $C_1 + F_1$ est optimum lorsque le recouvrement entre la densité de la HO du nucléophile et celle de la BV de l'électrophile est maximum tandis que le recouvrement entre la HO du nucléophile et la HO de l'électrophile est minimum. D'un point de vue chimique, cette proposition est tout à fait cohérente.

Les considérations précédentes indiquent que le site le plus favorisé pour une attaque nucléophile est celui ayant la plus grande valeur de la différence de densité entre les orbitales frontières, c'est à dire ayant la plus grande valeur de $\{\rho_A^{BV}(\mathbf{r}) - \rho_A^{HO}\}$. Cette valeur est équivalente à $[f_A^+(\mathbf{r}) - f_A^-(\mathbf{r})] = \Delta f_A(\mathbf{r})$ qui correspond bien au descripteur que nous recherchons. Néanmoins, à ce stade, ce descripteur n'est pas dual puisqu'il ne semble pas s'appliquer au nucléophile. En effet, le site favorisé pour une attaque électrophile est celui ayant la plus grande valeur $\rho_B^{HO}(\mathbf{r})$. Il est néanmoins possible de montrer qu'il existe une relation entre le descripteur $\Delta f(\mathbf{r})$ et l'énergie d'interaction covalente à la fois pour l'électrophile et le nucléophile. C'est l'objet du paragraphe suivant.

3. Relation entre le descripteur et la contribution covalente de l'énergie.

L'introduction des équations (3.7) et (3.8) dans la contribution covalente de l'énergie, permet de trouver une relation directe entre le descripteur et l'énergie d'interaction. En continuant à considérer l'une des molécule comme un électrophile et l'autre comme un nucléophile il vient :

$$\Delta E_c = -\frac{1}{2(\eta_{Nu} + \eta_{El})} \left\{ (\mu_{El}^0 - \mu_{Nu}^0) + \int f_{El}^0 \Delta v_{El}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int f_{Nu}^0(\mathbf{r}') \Delta v_{Nu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int \Delta f_{El}(\mathbf{r}) \Delta v_{El}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \Delta f_{Nu}(\mathbf{r}') \Delta v_{Nu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\}^2 \quad (3.17)$$

Dans l'expression précédente, les intégrales $\int f_{El}^0(\mathbf{r}) \Delta v_{El}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ et $\int f_{Nu}^0(\mathbf{r}') \Delta v_{Nu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ sont facilement identifiées à la variation du potentiel chimique de l'électrophile et du nucléophile lorsque leur potentiel externe varie. Les intégrales $\int \Delta f_{Nu}(\mathbf{r}') \Delta v_{Nu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ et

$\int \Delta f_{El}(r) \Delta v_{El}(r) dr$ expriment respectivement la variation de la dureté de l'électrophile et du nucléophile.

La liaison covalente se développe généralement entre fragments moléculaires ayant une électronégativité similaire, c'est-à-dire une différence de potentiel chimique faible ou quasiment nulle ($\mu_{El}^0 - \mu_{Nu}^0 \approx 0$). Le premier terme du numérateur pourra donc être négligé dans l'expression (3.17). D'un autre côté, le principe de Sanderson²¹ d'égalisation des potentiels chimiques, ou des électronégativités, affirme que lors d'une réaction chimique, le potentiel chimique a tendance à s'égaliser, c'est-à-dire tous les fragments constituant le produit se retrouvent avec le même potentiel chimique final. Plusieurs modèles montrent que le potentiel chimique final est une moyenne des potentiels chimiques des fragments de départ. Ayant déjà supposé que les fragments moléculaires ont une électronégativité similaire, la variation de l'électronégativité de chaque fragment sera faible. Dans ce contexte, les intégrales qui décrivent la variation du potentiel chimique lorsque le potentiel externe change, pourraient être négligeables par rapport aux intégrales qui décrivent la variation de la dureté de l'électrophile et du nucléophile. Dans le cadre de cette approximation, l'équation (3.17) se réduit à :

$$\Delta E_{c,\mu} = - \frac{\left[\int \Delta f_{El}(r) \Delta v_{El}(r) dr + \int \Delta f_{Nu}(r') \Delta v_{Nu}(r') dr' \right]^2}{8(\eta_{El} + \eta_{Nu})} \quad (3.18)$$

L'indice μ appliqué à la contribution covalente souligne que le potentiel chimique de chaque fragment reste approximativement constant.

L'équation (3.18) souligne la dualité du descripteur, puisqu'il s'applique à la fois à l'électrophile et au nucléophile.

Cette équation indique aussi que la contribution covalente à l'énergie d'interaction, peut être guidée par la variation de la dureté sous l'influence du potentiel externe. Elle peut être réécrite sous la forme :

$$\Delta E_{c,\mu} = - \frac{[\Delta\eta_{El_\mu} + \Delta\eta_{Nu_\mu}]^2}{8(\eta_{El} + \eta_{Nu})} \quad (3.19)$$

Si le principe de dureté maximum²² (PMH) s'applique à chaque fragment moléculaire en interaction, alors la stabilisation énergétique due à la contribution covalente va augmenter. Ainsi le concept de sélectivité en chimie, pourrait être guidé par le principe de dureté maximum. Il semble donc important de pouvoir calculer la variation de la dureté sous l'effet de la variation du potentiel externe.

4. $\Delta f(r)$ et le principe de dureté maximum.

La forme intégrale de l'équation (3.1) permet de suivre la variation de la dureté sous l'influence du potentiel externe :

$$\Delta\eta = \int \Delta f(r) \delta v(r) dr \quad (3.20)$$

Cette équation permet de relier directement le descripteur au principe de dureté maximum.

Et en ce sens, $\Delta f(r)$ peut être considéré comme le descripteur du PMH.

Afin de caractériser qualitativement la variation de la dureté, l'approche d'un ion sur la molécule cible sera considérée dans un premier temps. La généralisation de cette approche sera effectuée dans un deuxième temps, par l'approche d'une molécule quelconque.

4.1 Approche d'un ion.

Pour pouvoir calculer l'équation (3.20), il est nécessaire de proposer une expression analytique de la variation du potentiel externe. Le potentiel externe correspond à toutes les interactions en dehors de celles entre électrons. Supposons, pour simplifier, que les noyaux de la molécule cible gardent des positions fixes, et que par conséquent, la variation du potentiel externe n'est due qu'à l'approche d'un ion. Supposons encore, que lors de l'approche, la contribution électrostatique au potentiel externe soit prédominante devant l'échange et la corrélation électronique. Alors le potentiel électrostatique externe créé par un ion monoatomique en un point \mathbf{r} quelconque peut s'écrire :

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{(Z - N)}{r} \quad (3.21)$$

Où Z représente le numéro atomique, et N le nombre d'électrons de l'ion. Lors de l'approche de l'ion, la variation du potentiel externe en un point \mathbf{r} peut s'écrire :

$$\delta v(\mathbf{r}) = \frac{(Z - N)}{r^2} d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

Puisqu'il s'agit d'une approche entre l'ion et la molécule cible, $d\mathbf{r} < 0$. La variation de potentiel externe que subit la molécule ne dépend donc que du signe de $(Z - N)$. Pour $(Z - N) > 0$, c'est-à-dire pour un cation, la variation du potentiel externe est toujours positive $\delta v(\mathbf{r}) > 0$. Ainsi l'approche préférentielle du cation, supposé électrophile, vers un site ayant une valeur négative du descripteur dual ($\Delta f(\mathbf{r}) < 0$), augmentera la dureté de la molécule cible. Inversement, pour $(Z - N) < 0$, c'est-à-dire pour un anion, la variation du potentiel externe sera négative ($\delta v(\mathbf{r}) < 0$). La dureté de la molécule cible augmentera si l'anion approche d'un site ayant une valeur positive du descripteur dual ($\Delta f(\mathbf{r}) > 0$). Ces résultats sont en cohérence avec ce qui est attendu du principe de dureté maximum.

4.2 Approche d'une molécule neutre.

Comme dans le cas précédent, l'évolution de la dureté lors de l'interaction entre deux molécules nécessite de disposer du potentiel créé par chaque molécule. Le potentiel créé par une molécule est la somme du potentiel créé par les noyaux et du potentiel créé par les électrons.

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{noyaux}(\mathbf{r}) + v_{electrons}(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

Le potentiel créé par les électrons peut être décomposé en trois composantes :

- le potentiel de répulsion électrostatique
- le potentiel d'échange
- le potentiel de corrélation électronique :

Son expression mathématique est donc :

$$v_{electrons}(\mathbf{r}) = v_{coulomb}(\mathbf{r}) + v_{echange}(\mathbf{r}) + v_{correlation}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

D'un autre côté le potentiel chimique électronique peut s'écrire :

$$\mu = v_{noyaux}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.25)$$

Dans l'expression (3.25), $\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ est la somme du potentiel créé par les électrons et du potentiel cinétique :

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = t(\mathbf{r}) + v_{coulomb}(\mathbf{r}) + v_{echange}(\mathbf{r}) + v_{correlation}(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

L'expression du potentiel chimique peut donc s'écrire :

$$\mu = v_{noyaux}(\mathbf{r}) + t(\mathbf{r}) + v_{electrons}(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

Ce qui implique que le potentiel externe créé par une molécule puisse être exprimé en fonction du potentiel chimique et d'une fonction de la densité électronique²³ conformément au premier théorème de Hohenberg et Kohn²⁴.

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \mu - t(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

Ainsi, si une expression exacte du potentiel cinétique était connue, le potentiel créé par une molécule le serait aussi. Il serait aussi possible de connaître le champ créé par une molécule et donc la force d'interaction qu'elle exerce sur les autres molécules de son entourage.

En supposant que lors d'une réaction chimique entre deux réactifs A et B , la plus importante contribution à la variation du potentiel que ressent la molécule A externe est due à l'approche de B , et inversement pour la molécule B , la variation de potentiel externe que crée B peut être exprimée par :

$$\delta v_{B/A}(\mathbf{r}) = \delta \mu_B - \delta t_{B/A}(\mathbf{r}) \quad (3.29)$$

La même expression avec les indices inversés correspond à la variation de potentiel créé par la molécule A sur la molécule B . L'introduction de l'équation (3.29) dans l'expression de la variation de la dureté permet d'obtenir pour la molécule A :

$$\Delta \eta_A = \int \Delta f_A(\mathbf{r}) [\Delta \mu_{B/A} - \Delta t_{B/A}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.30)$$

La condition de normalisation du descripteur $\Delta f(\mathbf{r})$ exprimée par l'équation (3.2) permet de réduire l'expression (3.30) à :

$$\Delta \eta_A = - \int \Delta f_A(\mathbf{r}) \Delta t_{B/A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.31)$$

Afin d'évaluer la variation de la dureté de la molécule A , il est nécessaire de disposer d'une expression analytique du potentiel cinétique. Pour exprimer ce potentiel cinétique, la fonctionnelle cinétique de Thomas Fermi^{25,26} sera utilisée. Même si cette fonctionnelle ne caractérise que très grossièrement l'énergie cinétique, son utilisation à grande distance des

noyaux, c'est-à-dire dans la traînée de la densité électronique, semble être tout à fait raisonnable. La fonctionnelle de Thomas Fermi s'écrit :

$$T[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (3.32)$$

avec $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$

Le potentiel cinétique va donc pouvoir s'écrire :

$$t(r) = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(r) \quad (3.33)$$

Finalement la variation du potentiel cinétique peut s'exprimer :

$$\delta t(r) = \frac{10}{9} C_F \rho^{-1/3}(r) \delta \rho(r) \quad (3.34)$$

L'introduction de cette expression de dans la variation de la dureté d'une molécule permet d'obtenir :

$$\Delta \eta_A = -\frac{10}{9} C_F \int \frac{\Delta f_A(r) \delta \rho_B(r)}{\rho^{1/3}(r)} dr \quad (3.35)$$

Supposons que la part la plus importante de la variation de la densité électronique soit due au transfert de charge :

$$\Delta \rho_B(r) = \left(\frac{\partial \rho_B(r)}{\partial N_B} \right)_{v(r)} \Delta N_B + \int \left(\frac{\delta \rho_B(r)}{\delta v_B(r')} \right)_N \delta v_B(r') \approx f_B(r) \Delta N_B \quad (3.36)$$

En remplaçant dans l'équation (3.35) :

$$\Delta \eta_A = -\frac{10}{9} C_F \Delta N_B \int \frac{\Delta f_A(r) f_B(r)}{\rho_B^{1/3}(r)} dr \quad (3.37)$$

Pour la molécule **B**, une expression similaire peut être écrite :

$$\Delta \eta_B = -\frac{10}{9} C_F \Delta N_A \int \frac{\Delta f_B(r) f_A(r)}{\rho_A^{1/3}(r)} dr \quad (3.38)$$

Afin de mieux représenter les interactions entre les deux molécules, il est supposé que la molécule B est un nucléophile, tandis que A agit comme un électrophile. Dans ce contexte les quantités ΔN_A , ΔN_B , f_B et f_A peuvent s'écrire :

$$\Delta N_B = \Delta N_{Nu} < 0$$

$$f_B(r) = f_{Nu}^-(r)$$

$$\Delta N_A = \Delta N_{El} > 0$$

$$f_A(r) = f_{El}^+(r)$$

En les introduisant dans les équations (3.37) et (3.38) il vient :

$$\Delta \eta_{El} = \frac{10}{9} C_F |\Delta N_{Nu}| \int \frac{\Delta f_{El}(r) f_{Nu}^-(r)}{\rho_{Nu}^{1/3}(r)} dr \quad (3.39)$$

$$\Delta \eta_{Nu} = -\frac{10}{9} C_F |\Delta N_{El}| \int \frac{\Delta f_{Nu}(r) f_{El}^+(r)}{\rho_{El}^{1/3}(r)} dr \quad (3.40)$$

Les équations (3.39) et (3.40) décrivent les variations des durestés de réactants lors d'une réaction entre un électrophile et un nucléophile. L'équation (3.39) montre que la dureté de l'électrophile augmente lors des recouvrements entre les parties positives du descripteur $\Delta f_{El}(r)$ et la fonction de Fukui du nucléophile. De même la dureté du nucléophile augmente lors du recouvrement entre les parties négatives du descripteur et la fonction de Fukui de l'électrophile. Ceci est en totale cohérence avec le Principe de Dureté Maximum.

En utilisant l'approximation de l'équation (3.12), c'est-à-dire en assimilant le descripteur à la différence entre les fonctions de Fukui électrophiles et nucléophiles, les équations (3.39) et (3.40) deviennent :

$$\Delta \eta_E = \frac{10}{9} C_F |\Delta N_{Nu}| \int \frac{f_{El}^+(r) f_{Nu}^-(r')}{\rho_{Nu}^{1/3}(r)} - \frac{f_{El}^-(r) f_{Nu}^-(r)}{\rho_{Nu}^{1/3}(r)} dr \quad (3.41)$$

$$\Delta\eta_{Nu} = \frac{10}{9} C_F |\Delta N_{El}| \int \frac{f_{Nu}^-(r) f_{El}^+(r)}{\rho_{El}^{1/3}(r)} - \frac{f_{Nu}^+(r) f_{El}^-(r)}{\rho_{El}^{1/3}(r)} dr \quad (3.42)$$

Ainsi, quelque soit la molécule considérée, la dureté augmente lorsque l'interaction entre les fonctions de Fukui croisées est supérieure à l'interaction entre fonction de Fukui de même type. Ces deux équations relient la théorie des orbitales frontières^{27,28}, et le principe de dureté maximum. Elles généralisent aussi l'importance du recouvrement entre fonctions de Fukui lors du processus de sélectivité.

En utilisant l'approximation des différences finies, les fonctions de Fukui peuvent être représentées par les densités des orbitales frontières. Dans ce contexte, le schéma n° 3.2 permet de représenter de symboliquement les interactions mises en jeu²⁹.

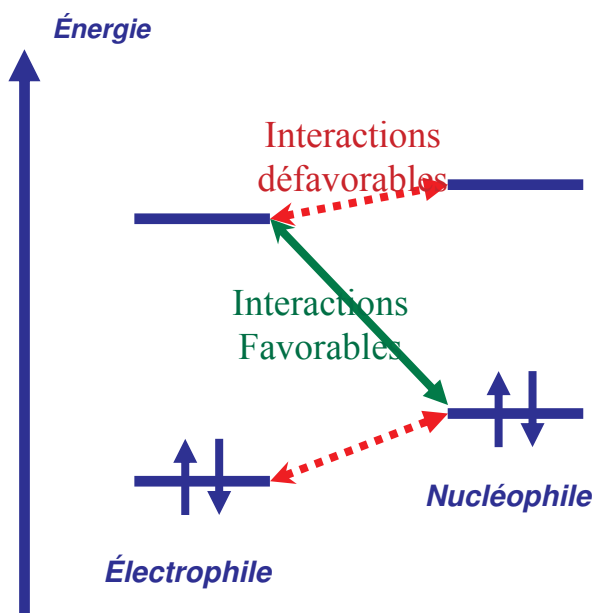


Schéma n°3.2 : Représentation symbolique des interactions entre orbitales frontières.

Ainsi, lorsque l'interaction de la HO du nucléophile avec la BV de l'électrophile est supérieure aux interactions entre HOs et entre BVs, la dureté de chaque réactant augmente. Cette vision permet de réunir la théorie des orbitales frontières, le principe de dureté maximum et la contribution covalente à l'énergie d'interaction.

5. Le critère de sélectivité.

Dans l'ensemble de ce chapitre, il a été démontré que le descripteur dual était capable de caractériser le caractère électrophile ou nucléophile des sites moléculaires. Afin de faciliter son utilisation pour l'étude de la sélectivité d'une réaction chimique, il est nécessaire de proposer un critère de sélectivité. En introduisant les relations entre le descripteur dual et les fonctions de Fukui définies par les expressions (3.39) et (3.40), il vient :

$$\Delta\eta_{El} = \frac{10}{9} C_F |\Delta N_{Nu}| \int \frac{\Delta f_{El}(r) f_{Nu}^{\circ}(r)}{\rho_{Nu}^{1/3}(r)} dr - \int \frac{\Delta f_{El}(r) \Delta f_{Nu}(r)}{\rho_{Nu}^{1/3}(r)} dr \quad (3.43)$$

$$\Delta\eta_{Nu} = -\frac{10}{9} C_F |\Delta N_{El}| \int \frac{\Delta f_{Nu}(r) f_{El}^{\circ}(r)}{\rho_{El}^{1/3}(r)} dr - \int \frac{\Delta f_{Nu}(r) \Delta f_{El}(r)}{\rho_{El}^{1/3}(r)} dr \quad (3.44)$$

Selon le second terme de chacune des deux expressions précédentes, la dureté des molécules augmente lorsque les parties électrophiles d'une molécule sont en interaction avec les parties nucléophiles de l'autre molécule.

Un critère basé sur le signe du recouvrement entre descripteur dual peut être proposé :

$$\iint \frac{\Delta f_A(r) \Delta f_B(r')}{|r - r'|} dr dr' < 0 \Rightarrow \Delta\eta_A > 0 \text{ et } \Delta\eta_B > 0$$

$$\iint \frac{\Delta f_A(r) \Delta f_B(r')}{|r - r'|} dr dr' > 0 \Rightarrow \Delta\eta_A < 0 \text{ et } \Delta\eta_B < 0$$

Lorsque le recouvrement est positif, l'interaction est déstabilisante, tandis que lorsque le recouvrement est négatif, l'interaction sera stabilisante. La forme mathématique de l'intégrale, est différente de celle des équations (3.43) et (3.44). L'intégrale choisie comme critère de sélectivité, est de type coulombien. Il s'agit d'une synthèse entre les équations (3.16) (page 80) et les équations (3.43) et (3.44) qui semble avoir une signification physique supérieure.

Ce critère ouvre une voie pour décrire les interactions stabilisantes et déstabilisantes qui se développent entre deux molécule, et ainsi va permettre de rationaliser certaines règles comme celles de Woodward et Hoffmann³⁰ ou bien d'essayer de rechercher les meilleurs chemins de réaction³¹. C'est ce critère qui sera utilisé dans l'ensemble du chapitre suivant dédié à l'application du descripteur dual à l'étude de la sélectivité des réactions organiques.

6. Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons posé les bases théoriques du descripteur dual de réactivité. Ce descripteur dual correspond à la partie différentielle des fonctions de Fukui électrophile et nucléophile. Il apparaît naturellement dans la contribution covalente à l'énergie d'interaction à la fois pour l'électrophile et le nucléophile. Enfin, il est clairement lié au principe de dureté maximum. Quelle que soit l'approche théorique les conclusions sont identiques, le signe du descripteur permet de distinguer les parties électrophiles des parties nucléophiles à l'intérieur d'une molécule. Il n'est pas inattendu que cette différenciation soit une perturbation du troisième ordre de l'énergie. A partir de cet indice de sélectivité, un critère d'approche entre réactant peut être proposé basé sur une interaction Coulombienne des descripteurs dual des deux molécules. A partir de ce critère, l'ensemble des réactions chimiques peut être étudié à l'aide de la densité électronique et de sa réponse à des perturbations. Ce qui est un avantage par rapport aux théories liées aux orbitales moléculaires, dans la mesure où la densité électronique est une observable quantique. Enfin, puisque le descripteur dual est la traduction locale de la variation de la dureté de la molécule, il semble raisonnable de supposer que la sélectivité en chimie est une manifestation du Principe de Dureté Maximum.

Références

- ¹ Langenaeker, W.; Demel, K.; Geerlings, P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, 234, 328
- ² Langenaeker, W.; Demel, K.; Geerlings, P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, 362, 175
- ³ Raspoet, G.; Nguyen, M. T.; Mc Ganaghy, M.; Hegarty, A.F. *J. Org. Chem* **1998**, 63, 6807
- ⁴ Hirao, H.; Owhada, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 816-824
- ⁵ Langenaeker, W.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Mol Struct. (THEOCHEM)* **1996**, 362, 175
- ⁶ De Proft, F.; Martin, J. M. L.; Geerlings, P. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 1996, 256, 400
- ⁷ Roy, R. K.; Krishnamurti, S.; Geerlings, P.; Pal, S. *J. Phys. Chem A*, **1998**, 102, 3746
- ⁸ Damoun, S.; Van de Woude, G.; Mendez, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem.* **1997**, 62, 6417
- ⁹ Clark, L. A.; Ellis, D.E.; Snurr, R. Q. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 2580
- ¹⁰ De Proft, F.; Geerlings, P. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 80, 227
- ¹¹ Chandra, A. K.; Nguyen, M. T. *J. Chem., Perkin Trans. 2* **1997**, 1415
- ¹² Ponti, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 8843
- ¹³ Roy, R. K.; Krishnamurti, S.; Geerlings, P.; Pal, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3746
- ¹⁴ Deka, R. Ch.; Roy, R. K.; Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 389, 186
- ¹⁵ Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 205
- ¹⁶ Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 342
- ¹⁷ Senet, P. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6471
- ¹⁸ Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049
- ¹⁹ Ayers, P. W.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2007
- ²⁰ Yang, W.; Parr, R. G.; Pucci, R. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2862
- ²¹ Sanderson R. T. *Science* **1955**, 121, 207
- ²² Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 561

- ²³ Parr, R. G.; Yang, W. in : *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press/Clarendon Press, New York/Oxford **1989** p 227
- ²⁴ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864
- ²⁵ Thomas, L. H. *Proc. Cambr. Philos. Soc.* **1927**, 23, 542
- ²⁶ Fermi, E. *Z. Phys.* **1928**, 48, 73
- ²⁷ Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1952**, 722, 20
- ²⁸ Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, C.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1433
- ²⁹ Anh, N.T. *Orbitales Frontières Manuel Pratique* InterEditions/ CNRS Editions **1995**, Paris
- ³⁰ Ayers, P. W. ; Morell, C.; De Proft, F; Geerlings, P. *Angewandte Chemie*, **2006**, (soumis)
- ³¹ Idée avancée par le Dr. Paul Fleurat-Lessard (E.N.S LYON)

*La chimie organique a de quoi vous rendre fou. Elle me donne
l'impression d'une forêt tropicale primitive, pleine de choses les plus
remarquables, un hallier monstrueux et sans limites, sans voie de
sortie, dans lequel on a peur de pénétrer.*

Lettre de Whöler à Berzelius

Chapitre 4. Quelques réactions de chimie organique revisitées.

Les succès d'un nouveau descripteur de réactivité $\Delta f(r)$.

1. Introduction.

Plusieurs caractéristiques sont nécessaires à une réaction chimique pour être utiles en synthèse organique. Le rendement est évidemment un élément important lors d'une synthèse multi étapes. La régio et la stéréo sélectivité sont aussi des paramètres cruciaux surtout lorsque le produit de réaction doit être un régio ou un stéréo isomère particulier, comme par exemple dans le cas de l'industrie pharmaceutique. Il est donc fondamental de comprendre les facteurs qui induisent les différents types de sélectivité et ainsi pouvoir les contrôler. De nombreuses réactions organiques, comme les réactions de Diels-Alder¹ ou la substitution électrophile aromatique² présentent de relativement hautes régio et/ou stéréo sélectivité. Pour comprendre parfaitement le processus chimique de ces réactions, et pour fournir de précieuses prédictions aux expérimentateurs, une théorie semble nécessaire.

La réactivité des molécules et les mécanismes de réactions ont commencé à être étudiés à travers l'analyse de la fonction d'onde qui définit l'état quantique du système moléculaire. Par exemple, la théorie des Orbitales Frontières^{3,4} a été très efficace pour comprendre la régiosélectivité des réactions organiques, à travers l'étude du recouvrement en phase ou en opposition de phase entre l'orbitale la plus haute occupée du nucléophile et l'orbitale la plus basse vacante de l'électrophile. A l'aide de cette théorie, un mécanisme tel que la cyclisation conrotatoire du butadiène a pu être expliquée⁵.

D'un autre côté, quelques principes empiriques, comme le principe HSAB, proposé par Pearson^{6,7} ou le postulat de Hammond⁸, ont été utilisés pour expliquer le

comportement des espèces chimiques et explorer les structures et les énergies des états de transition. La plupart de ces principes sont restés empiriques jusqu'à ce qu'une branche de la DFT appelée DFT conceptuelle ait été développée et appliquée à la chimie. L'approche de la réactivité chimique à l'aide des outils développés par la DFT⁹ conceptuelle a été très fructueuse à la fois d'un point de vue théorique et pratique. Le nombre grandissant d'articles en toxicologie, en biologie ou en caractérisation des matériaux en est une preuve. Cette approche dont la variable de base est la densité électronique présente l'avantage de rationaliser la réactivité chimique à l'aide d'une observable quantique.

Néanmoins, l'application directe des outils de la DFT conceptuelle, tels que la densité électronique ou les fonctions de Fukui, ne permet pas de rationaliser certaines réactions. Ainsi, les règles de Woodward et Hoffmann, la régiosélectivité des réactions de Diels-Alder, ou bien encore l'attaque de Dunitz et Burgii¹⁰ des composés carbonyles, reste difficile à interpréter à l'aide de cette théorie. Il s'agit en fait de toutes les réactions pour lesquelles les interactions en phase ou en opposition de phases entre fonctions d'ondes des deux réactants sont importantes. En effet, ces interactions qui décrivent respectivement des interactions stabilisantes ou déstabilisantes, n'ont pas réellement de traduction en DFT conceptuelle.

Dans le chapitre précédent, le descripteur dual a été développé, dans le but de retrouver les interactions stabilisantes et déstabilisantes entre les deux réactants. En effet, il a été démontré qu'au travers du Principe de Dureté Maximum (PMH)^{11,12}, les interactions entre parties nucléophiles d'un réactif et partie électrophiles de l'autre partenaire étaient stabilisantes, tandis que les interactions entre sites moléculaires de même philicité étaient déstabilisantes. Dans ce chapitre, l'efficacité de cette nouvelle approche originale, déjà

utilisée par d'autres auteurs^{13,14,15}, sera testée sur plusieurs réactions organiques, dont la régio et/ou la stéréo sélectivité est parfaitement connue.

2. Détails calculatoires.

Les calculs ont été réalisés à l'aide de la suite de programmes Gaussian¹⁶. Les molécules ont été toutes totalement optimisées au niveau Hartree-Fock, avec la base d'orbitales 6-311G**. Cette méthode quantique, qui n'est pas la plus précise, est néanmoins suffisante pour caractériser qualitativement la réactivité et la sélectivité des molécules. Il a été démontré que les densités de spin des systèmes N+1/N-1 étaient de bonnes approximations pour les fonctions de Fukui nucléophiles et électrophiles¹⁷. Ainsi le descripteur dual, a été calculé par différence entre les densités de spin des systèmes N+1/N-1. Enfin, la condensation des descripteurs a été réalisée à l'aide de l'analyse de population de Mulliken¹⁸ ou à l'aide de la méthode AIM¹⁹. Dans toutes les représentations des cartes d'isodensité du descripteur dual, les zones où les valeurs du descripteurs sont négatives ($\Delta f(r) < 0$) seront colorées en jaunes, tandis que les zones où les valeurs du descripteur sont positives ($\Delta f(r) > 0$) seront colorées en rouge.

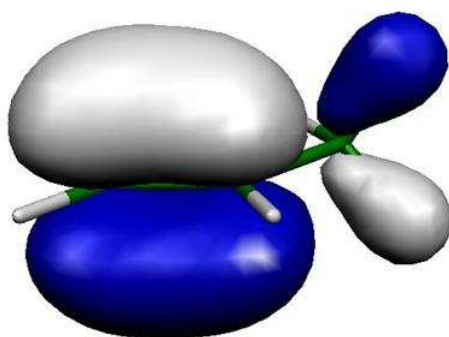
3. L'addition régiosélective sur la double liaison des alcènes : la règle de Markovnikov.

L'addition d'un composé électrophile sur la double liaison d'un alcène asymétrique, est tellement régiosélective qu'elle peut être qualifiée de régiospécifique. Dans sa version originale, la règle de Markovnikov^{20,21} établit que lorsqu'un alcène asymétrique réagit avec un halogénure d'hydrogène, l'hydrogène se lie au carbone qui est le moins substitué, et l'halogénure à celui qui a le plus substitué. Cette règle a été généralisée à toute double liaison à l'intérieur d'une molécule substituée par un ou plusieurs groupes donneurs d'électrons.

L'explication de cette haute régiosélectivité peut être obtenue :

- A l'aide de l'étude de la stabilité énergétique du carbocation formé. Le carbocation le plus substitué par des groupements donneurs est le plus stable.
- A l'aide de la théorie des orbitales frontières. L'interaction considérée, dans ce dernier modèle, est celle entre l'orbitale vide 1s du proton, qui est l'orbitale la plus basse vacante, et la plus haute orbitale occupée de l'alcène (HO).

L'application de la théorie des orbitales frontières au cas de l'attaque du propène, par la méthode de Huckel, permet de prédire que le carbone terminal est l'atome le plus réactif vis-à-vis du proton. En revanche, l'utilisation du modèle HF/6-311G** rend la prédiction plus ambiguë. En effet, la figure 4.1 représente la HO du propène calculée au niveau HF/6-311G**. Sur cette figure, il apparaît que l'attaque semble équiprobable sur les deux carbones de la double liaison. La décomposition de la HO sur les bases atomiques, montre que l'orbitale p du carbone substitué contribue pour 0,43 à la HO tandis que l'orbitale p du carbone terminal contribue pour 0,45. A l'évidence, ces valeurs sont trop proches pour qu'une sélectivité puisse être prédite. Le même phénomène se reproduit avec 1,1,1 trifluoropropène²².



**Figure 4.1 : Carte d'isodensité de l'orbitale la plus haute occupée (HO) du propène
(0,006 ua)**

En revanche, l'utilisation du descripteur dual $\Delta f(r)$ permet une prédiction sans ambiguïté du carbone le plus réactif vis-à-vis d'une attaque électrophile. La figure 4.2 représente la carte d'isodensité du descripteur dual pour le propène et l'éthénamine, sur laquelle il peut être observé que le carbone non substitué est nucléophile ($\Delta f(r) < 0$, coloré en jaune), et va donc réagir préférentiellement avec les électrophiles. Les valeurs négatives du descripteur sur le carbone substitué le caractérisent comme électrophile. Ce carbone réagira avec les nucléophiles, comme par exemple les halogénures. La discrimination entre les pouvoirs électrophiles et nucléophiles des deux carbones est ainsi clairement établie par l'utilisation du descripteur dual.

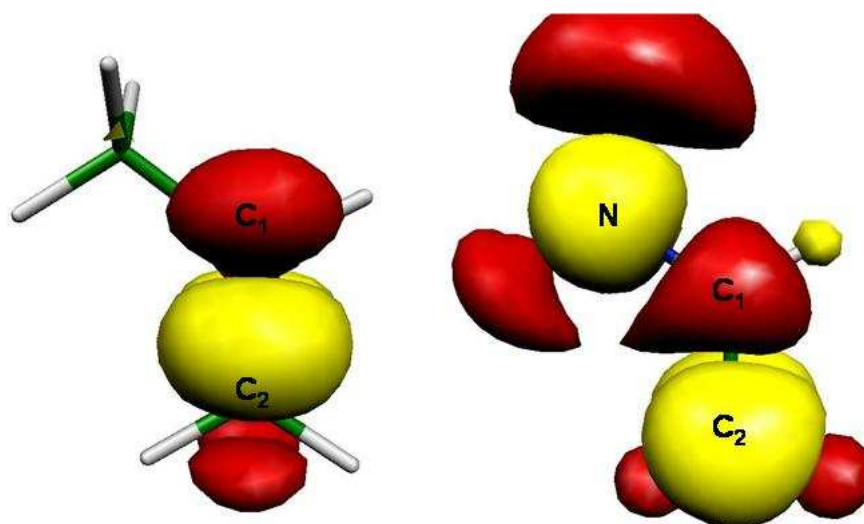


Figure 4.2 : Carte d'isodensité du descripteur dual du propène et de l'éthénamine.

(0.006ua)

La régiosélectivité attendue des alcènes monosubstitués par des groupements attracteurs d'électrons est inverse. Les nucléophiles préfèrent se lier au carbone terminal, tandis que les électrophiles se lient au carbone substitué. La figure 4.3 représente les cartes d'isodensité de l'acroléine et de l'acrylonitrile. L'inversion de réactivité, pour ces molécules

par rapport au propène est indiscutablement caractérisée par le renversement de la position des zones électrophiles et nucléophiles. Ainsi que le substituant soit donneur ou accepteur d'électron, la réactivité des carbones de la double liaison est parfaitement caractérisée.

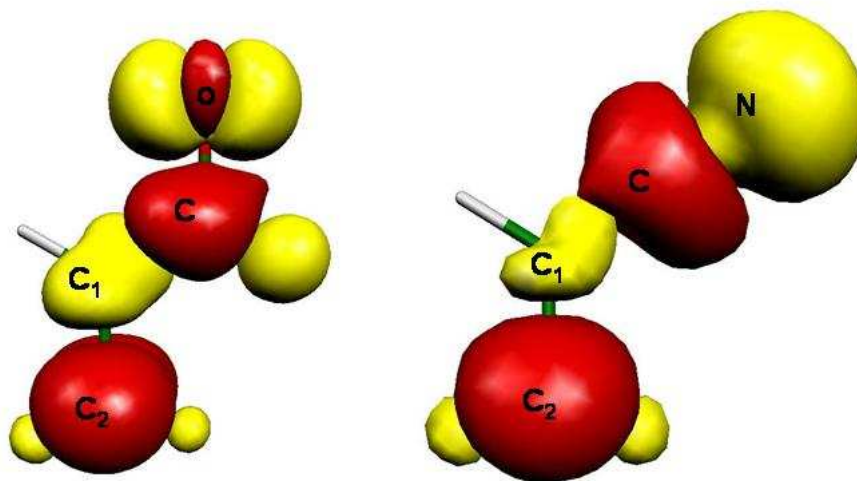


Figure 4.3 : Carte d'isodensité du descripteur dual de l'acroléine et de l'acrylonitrile
(0.006ua)

4. L'addition de boranes sur les alcènes : une application particulière de la loi de Markovnikov.

L'addition de boranes sur les alcènes est une voie importante pour convertir les alcènes en différents autres groupes fonctionnels²³. Par exemple l'hydroboration des alcènes suivie d'une oxydation par le peroxyde d'hydrogène et l'hydroxyde de sodium conduit à la formation d'un alcool avec une haute régiosélectivité.

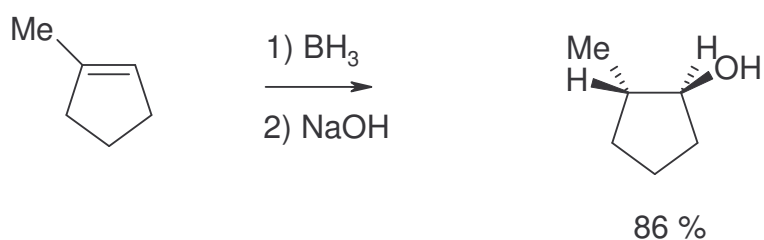


Figure 4.4 : Réaction d'hydroboration du méthylcyclopentène.

La réaction d'hydroboration-oxydation du 1-méthylcyclopentène produit majoritairement le trans-2-méthylcyclopentanol avec un rendement de 86%²⁴. Ce résultat implique que le bore et l'hydrogène se lient simultanément aux carbones de la double liaison dans un mécanisme syn²⁵. Par conséquent un mécanisme concerté est envisagé, avec un état de transition cyclique, comme indiqué à la figure 4.5.

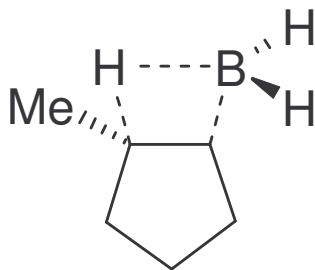


Figure 4.5 : Etat de transition supposé de l'hydroboration du méthylcyclopentène.

Dans cette attaque, le bore se lie sur le carbone de la double liaison le moins substitué tandis que l'hydrogène se lie sur le carbone le plus substitué. A première vue, cela contredit la règle de Markovnikov. Dans la figure 4.6, qui représente la carte d'isodensité du descripteur dual pour le borane et du 1-méthylcyclopentène, le bore apparaît comme une électrophile ($\Delta f(r) > 0$, coloré en rouge), alors que les hydrogènes sont nucléophiles ($\Delta f(r) < 0$, colorés en jaune).

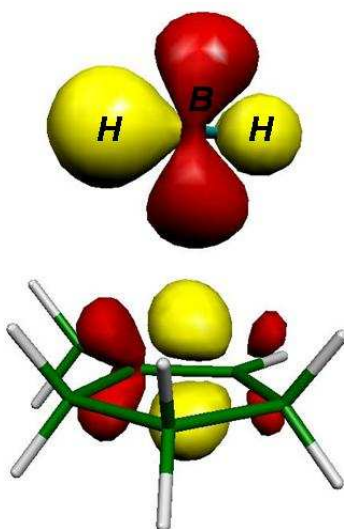


Figure 4.6. Carte d'isodensité du descripteur dual du borane et du 1-méthylcyclopentène (0.006ua)

La rencontre entre régions électrophiles et nucléophiles des deux molécules, impose une attaque du bore sur le carbone le moins substitué et une attaque de l'hydrogène sur le carbone substitué par le groupement méthyle. De plus, pour avoir le meilleur recouvrement possible, une attaque concertée sur le même côté de la double liaison, formant un intermédiaire cyclique, doit être supposée. Dans cette attaque, le carbone nucléophile de la double liaison doit se lier avec le bore, tandis que le carbone électrophile de l'alcène interagit avec l'un des trois hydrogènes. Ainsi, la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'attaque sont parfaitement expliquées par le meilleur recouvrement entre les descripteurs duals des deux partenaires chimiques. Il est intéressant de noter que la théorie des orbitales frontières, si

elle permet de parfaitement rationaliser la régiosélectivité de la réaction, est en revanche incapable de prédire un état de transition cyclique. En effet, l'interaction principale se développe entre l'orbitale p vide du bore (BV du borane) et l'orbitale π liante (HO de l'alcène). Le meilleur recouvrement frontalier, représenté figure 4.7, n'implique pas donc d'intermédiaire cyclique et par conséquent, la formation préférentielle du stéréo-isomère trans ne peut pas être expliquée.

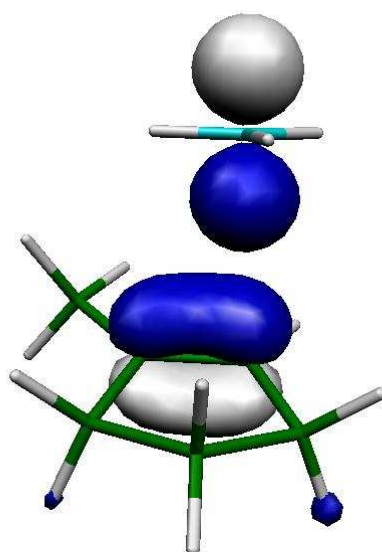


Figure 4.7 : HO du cyclopropène et BV du borane. (0.1 ua)

Cette réaction illustre parfaitement l'un des avantages à utiliser les descripteurs duals pour expliquer la réactivité des molécules par rapport à la théorie des orbitales frontières. En effet, la régio et la stéréo sélectivité sont correctement rationalisées, l'intermédiaire cyclique est prédit. Mais l'avantage le plus significatif est que la connaissance, à priori, du caractère électrophile ou nucléophile de chaque molécule n'est pas nécessaire. La sélectivité de la réaction est prédite à l'aide du critère de rencontre entre les zones électrophiles d'une molécule et les zones nucléophiles de l'autre réactant.

5. Régio et stéréo sélectivité de la cycloaddition de Diels-Alder.

Un autre type de réaction impliquant des alcènes dans un mécanisme concerté est la réaction de cycloaddition de Diels et Alder²⁶. La réaction de Diels et Alder (DA) se développe entre un diène et un diénophile pour créer un produit cyclique selon le schéma de principe indiqué à la figure 4.8.



Figure 4.8 : Principe de la réaction de Diels et Alder.

Cette réaction est extrêmement importante en chimie organique. En effet, les réactions de cyclisation et de dimérisation sont toujours en compétition, il est donc très utile disposer d'une réaction créant des produits cycliques ayant un très bon rendement et avec une régiosélectivité et une stéréosélectivité contrôlées. Dans cette section la discussion sera séparée en deux parties distinctes. La première est dédiée à l'étude de la régiosélectivité de la réaction. La deuxième traite du problème de la stéréo sélectivité.

5.1 Régiosélectivité.

La régiosélectivité de la réaction de DA est parfaitement connue. Selon la position et le caractère donneur ou accepteur des groupements fonctionnels liés aux diènes ou aux diénophiles, le produit majoritaire sera ortho ou para orienté. Le régioisomère méta n'est généralement produit qu'en faible proportion. Dans la figure 4.9, les quatre types de

régiosélectivité tels qu'ils sont décrits dans les manuels de chimie organique²⁷ sont représentés.

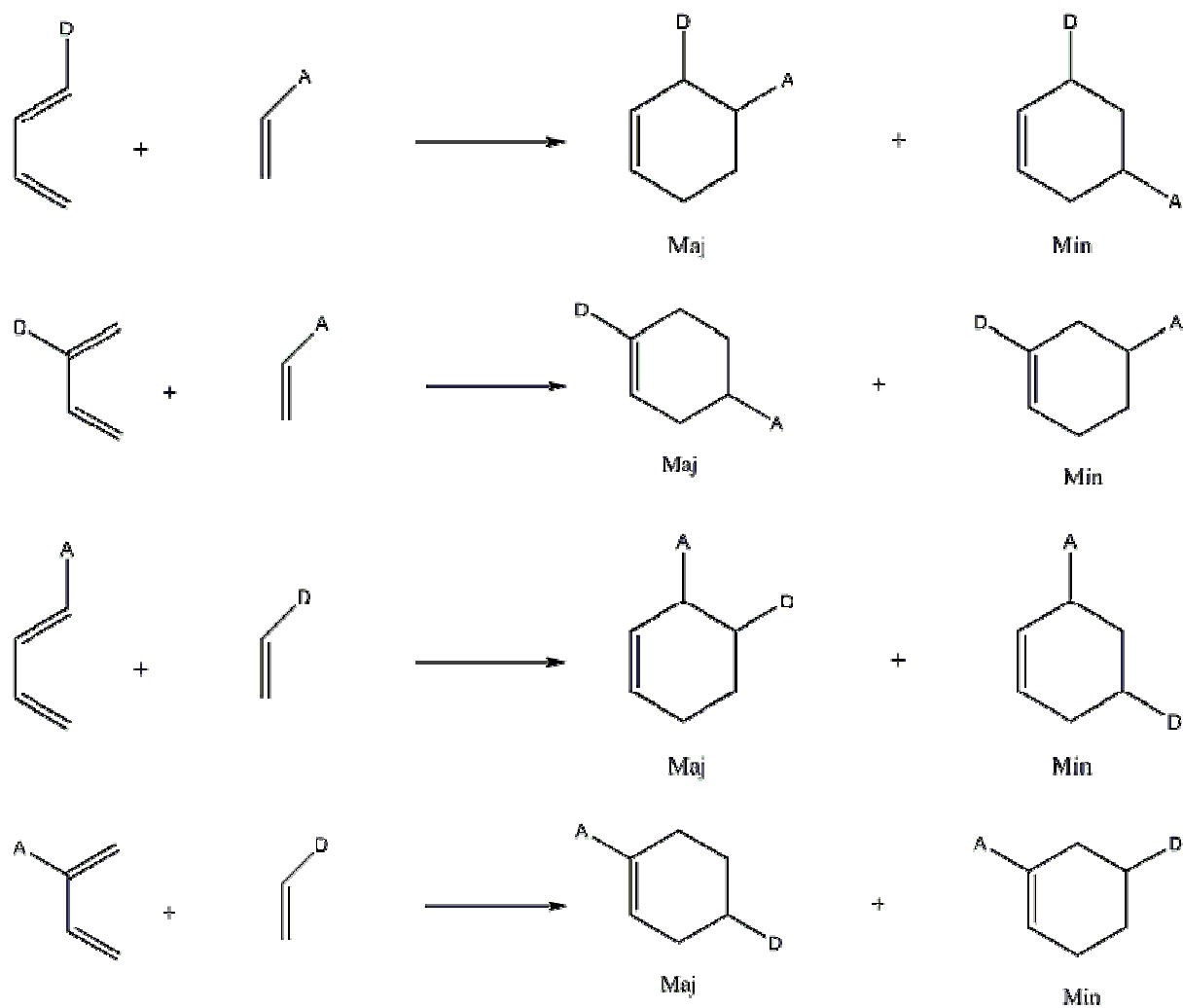


Figure 4.9 : Régiosélectivité des réaction de DA selon la position des groupements donneurs (D) et Accepteurs (A) d'électrons

Dans cette étude deux types de groupements donneurs d'électrons ont été choisis pour illustrer la réaction de DA, il s'agit du groupement methoxy (OMe) et du groupement amino (NH₂). De même pour les substituants attracteurs d'électrons, le choix s'est porté sur les groupements nitriles (CN) et carboxy (CHO). Dans la suite de la discussion les atomes de carbone du diène et du diénophile ont été numérotés selon la figure 4.10.

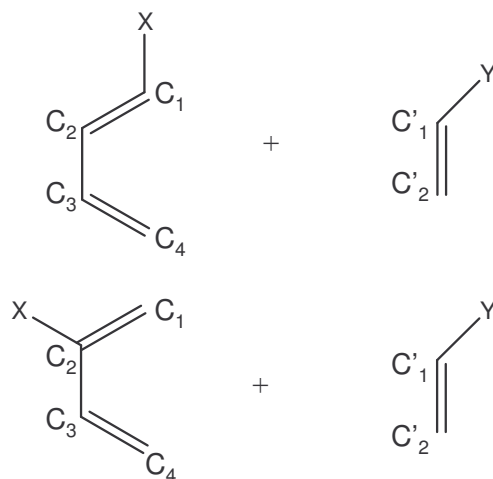


Figure 4.10 : Numérotation des carbones du diène et du diénophile.

La figure 4.11 représente les cartes d'isodensité du descripteur dual $\Delta f(r)$ de deux diènes et de deux diénophiles monosubstitués en position 1 par des groupements respectivement donneurs et accepteurs d'électrons.

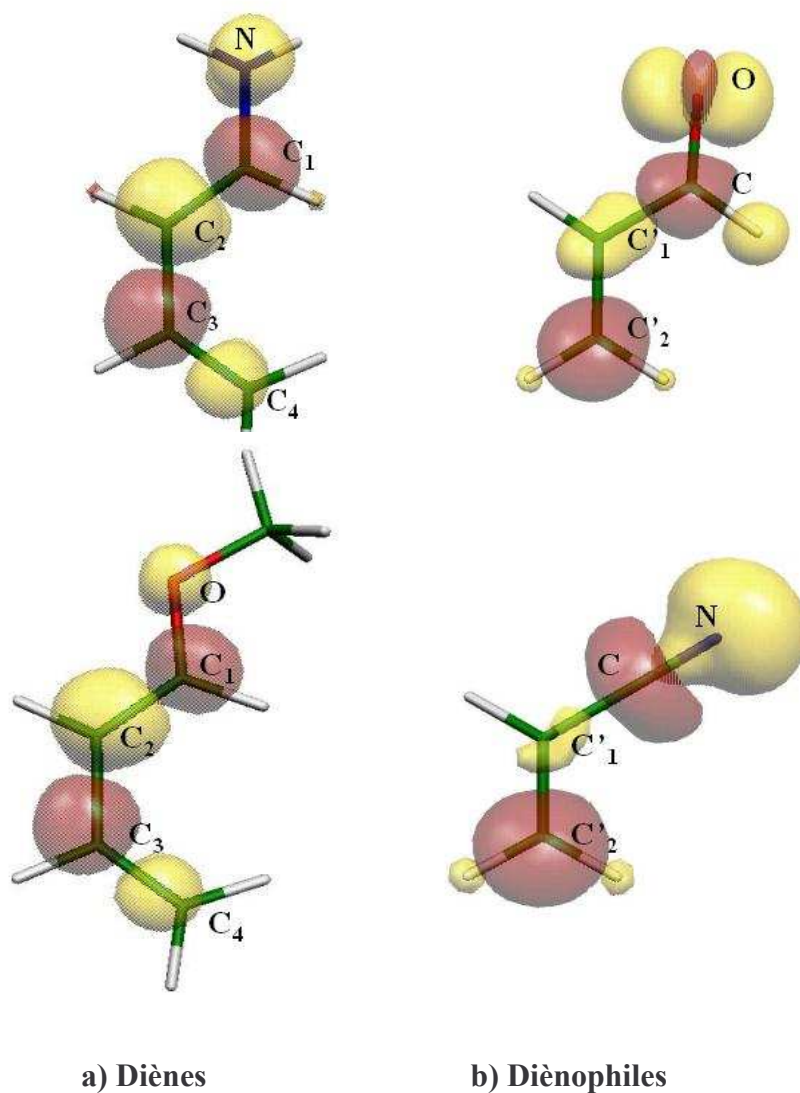


Figure 4.11 : Cartes d'isodensité de $\Delta f(r)$:

a) de diènes monosubstitués par des groupements donneurs d'électrons.

b) de diénophiles monosubstitués par des groupements attracteurs d'électrons.

isocontours (0.006ua)

La figure 4.12 représente le cas opposé où des diènes sont monosubstitués en position 1 par des groupements attracteurs d'électrons et les diénophiles monosubstitués par des groupements donneurs d'électrons.

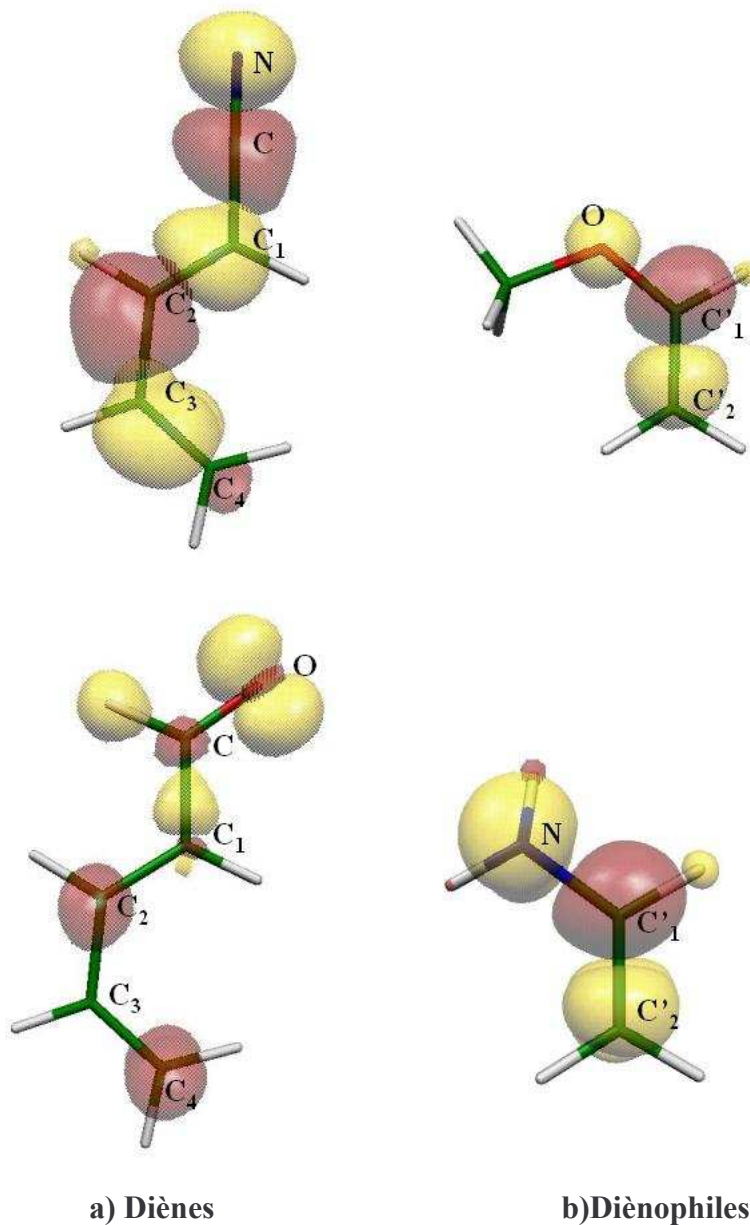


Figure 4.12 : Cartes d'isodensité de $\Delta f(r)$:

- a) de diènes monosubstitués par des groupements attracteurs d'électrons.
- b) de diénophiles monosubstitués par des groupements donneurs d'électrons.

Isocontours (0.006ua)

Dans tous les cas le carbone C_1 du diène et le carbone C'_1 du diénophile ont une réactivité opposée. Lorsque l'un est électrophile ($\Delta f(r) > 0$, coloré en rouge), l'autre est nucléophile ($\Delta f(r) < 0$, coloré en jaune). Le carbone C_4 du diène et le C'_2 du diénophile présentent aussi le même comportement chimique opposé. Lorsque les atomes de comportement chimique opposé se rencontrent, c'est-à-dire lorsque les zones électrophiles d'un réactant interagissent avec celles nucléophiles de l'autre réactant, c'est le produit ortho qui est produit. Le descripteur dual prédit donc dans les deux cas le produit majoritaire.

Lorsque les substituants sont en position 2 sur le diène et le diénophile, il y a changement de réactivité de chaque carbone comme indiqué dans les figures 4.13 et 4.14. La rencontre des zones électrophiles d'un réactant avec les zones nucléophiles de l'autre réactant, permet de prédire que c'est le produit para qui est majoritaire. Ceci est totalement en accord avec résultats expérimentaux.

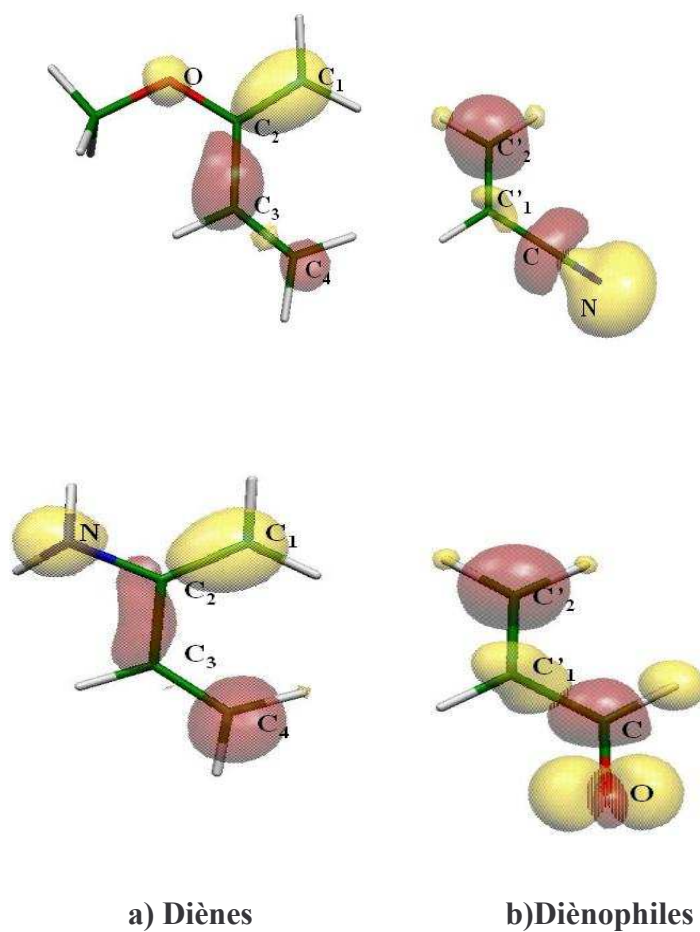


Figure 4.13 : Cartes d'isodensité de $\Delta f(r)$:

a) de diènes monosubstitués en position 2 par des groupements donneurs d'électrons.

b) de diénophiles monosubstitués par des groupements attracteurs d'électrons.

Isocontours (0.006ua)

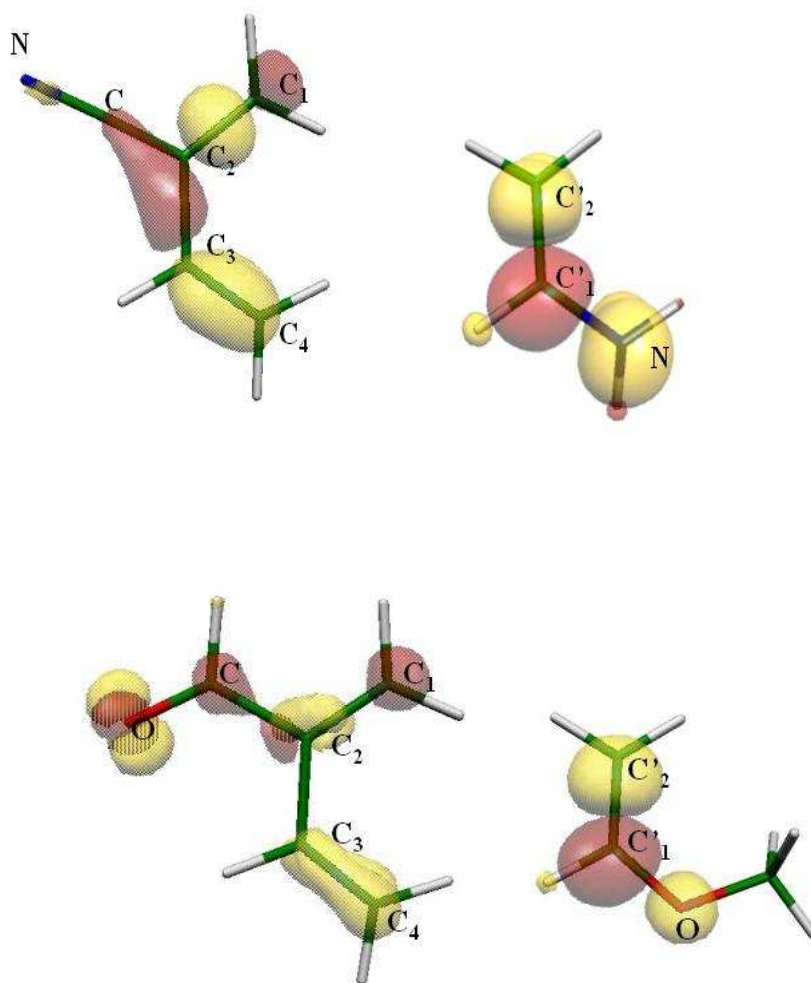


Figure 4.14 : Cartes d'isodensité de $\Delta f(r)$:

a) de diènes monosubstitués en position 2 par des groupements attracteurs d'électrons.

b) de diénophiles monosubstitués par des groupements donneurs d'électrons.

Isocontours (0.006ua)

Dans tous les cas de régiosélectivité recensés dans les manuels de chimie organique, l'application du critère de rencontre entre zones nucléophiles et électrophiles, définies par le descripteur dual, permet de prédire l'adduit majoritaire. Dans cette approche, il n'est pas nécessaire de savoir, à priori, quelle molécule agira comme un électrophile, et quelle molécule agira comme un nucléophile, ce qui est un avantage par rapport à la théorie des orbitales frontières.

A l'analyse des résultats proposés par le descripteur dual, il semble que l'isomère minoritaire ne puisse pas être produit. En réalité, le critère de rencontre utilisé est uniquement qualitatif, et permet de rechercher l'approche la plus favorable. Une étude quantitative dans laquelle les interactions entre descripteurs duals seraient numériquement évaluées pour les approches menant aux états de transitions ortho, para ou méta permettrait probablement d'évaluer la proportion de chaque isomères.

Il est en revanche possible de tester qualitativement les performances du descripteur dual dans des cas plus complexes, comme par exemple dans le cas où le diène et/ou diénophiles sont polysubstitués, et ont des hétéroatomes réagissants. Pour illustrer ces cas plus complexes, la réaction suivante a été choisie.

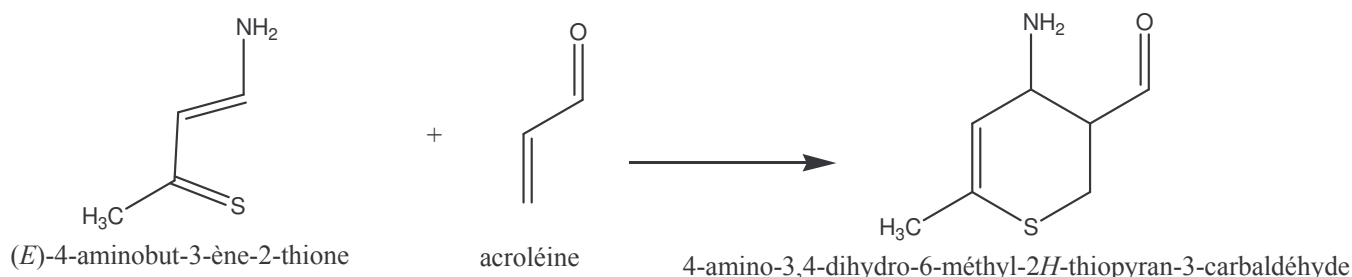


Figure 4.15 : Réaction de DA entre la 4-aminobut-3-ène-2-thione et l'acroléine.

Dans cette réaction entre la (E)-4-aminobut-3-ène-2-thione et l'acroléine, le produit majoritaire est l'adduit ortho²⁸.

La figure 4.16 représente la carte d'isodensité du descripteur dual pour les deux réactants. L'utilisation du critère de rencontre des zones électrophiles et nucléophiles des deux molécules entraîne la prédiction du produit ortho, ce qui est conforme à la réalité.

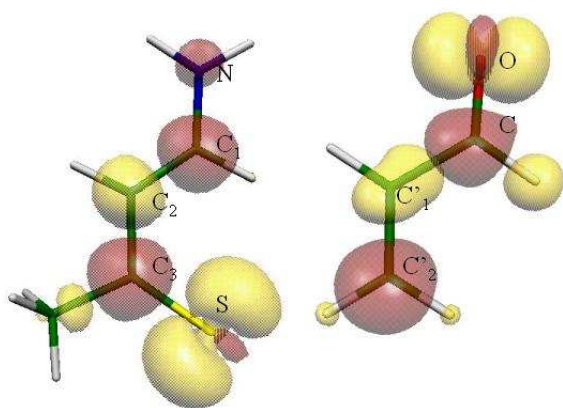


Figure 4.16 : Cartes d'isodensité de $\Delta f(r)$

a) de l'acroléine

b) de la (E)-4-aminobut-3-ene-2-thione. (0.006ua)

L'isomère méta n'est pas un produit de cette réaction, ce qui illustre parfaitement que les interactions entre zones de même philicité correspondent à des fortes variations d'énergies déstabilisantes, et montre la qualité de l'approche par le descripteur dual.

5.2 Stéréosélectivité.

L'étude de la stéréosélectivité de la réaction de DA peut aussi être entreprise à l'aide du descripteur dual. Lorsque le diène est cyclique, il y a deux voies d'attaque possibles. Lorsque l'approche se réalise avec la plus grande partie du diénophile qui se glisse sous le diène cyclique, l'attaque est dite *endo*. Lorsque c'est la plus petite partie du diénophile qui se glisse sous le cycle, l'attaque est dite *exo*²⁹. Pour réaliser cette étude, il faut prendre en compte toutes les interactions qui se développent entre les deux réactants. C'est-à-dire optimiser sur l'ensemble de la molécule les interactions entre zones électrophiles et zones nucléophiles.

5.2.1 Cas de la réaction entre un cyclopentadiène et un cyclopentène.

La figure 4.17 détaille les interactions entre les zones électrophiles et nucléophiles du cyclopentadiène et du cyclopentène. L'absence d'interactions secondaires, c'est-à-dire d'interactions entre atomes qui ne participent pas à la liaison entre les deux fragments, conduit à la prédiction des deux stéréoisomères *endo* et *exo* en mêmes proportions. Ceci est conforme aux résultats expérimentaux.

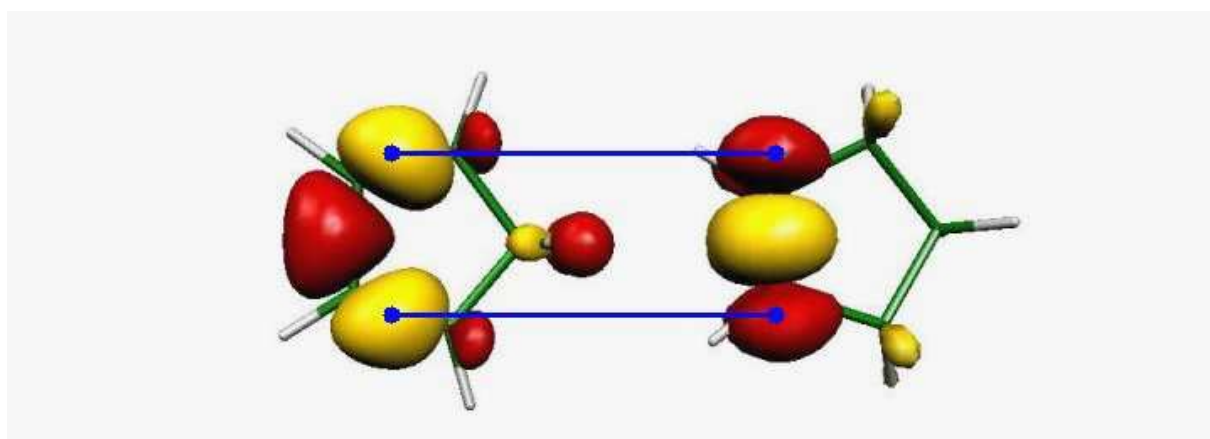


Figure 4.17 : Cartes d'iso densité de $\Delta f(r)$ décrivant les interactions entre descripteurs dual du cyclopentadiène et du cyclopentène. (0.006ua)

5.2.1 Cas de la réaction entre deux cyclopentadiènes.

Dans le cas de la réaction de cycloaddition entre deux molécules de cyclopentadiène, celle-ci conduit préférentiellement à l'adduit *endo*³⁰, c'est-à-dire à l'adduit le plus encombré, et ceci malgré les interactions stériques. Cette surprenante régiosélectivité a été expliquée par la théorie des orbitales frontières, en considérant les interactions secondaires entre sites moléculaires ne participant pas directement à la liaison. La figure 4.18 détaille les interactions entre orbitales frontières, du cyclopentadiène. Les segments bleus montrent les interactions en phase entre carbones qui vont former les liaisons. Les segments colorés en vert représentent les interactions secondaires entre carbones qui ne vont pas se lier dans la réaction. Ces interactions secondaires, vont contribuer à stabiliser l'état de transition qui conduit au stéréoisomère *endo*.

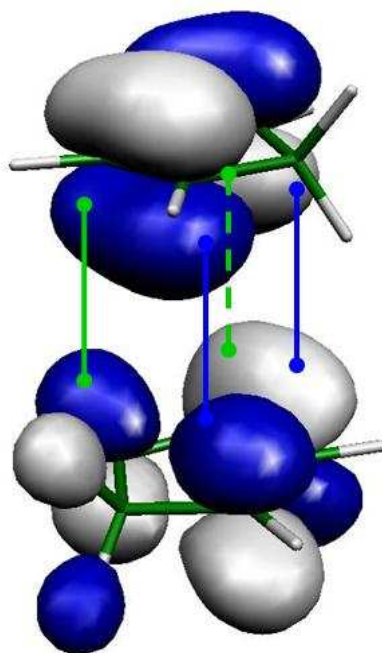


Figure 4.18 : Interactions primaires et secondaire entre HO et BV du cyclopentadiène.

(0.01ua)

Une analyse basée sur le recouvrement entre descripteurs duals des deux réactants permet de retrouver cette stéréo sélectivité. La figure 4.19 représente les interactions entre descripteurs duals de deux molécules de cyclopentadiène. Les interactions primaires représentées par les segments colorés en bleus montrent les liaisons carbone-carbone qui vont se former. Le segment vert désigne l'interaction secondaire entre une zone électrophile et une zone nucléophile qui aura tendance à stabiliser l'état de transition conduisant au composé *endo*.

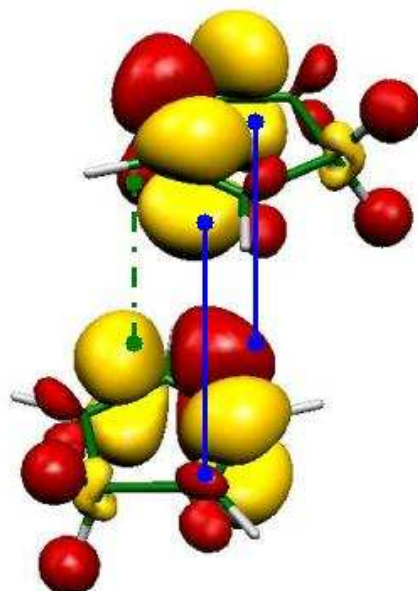


Figure 4.19 : Cartes d'isodensité de $\Delta f(r)$ décrivant les interactions entre descripteurs dual de deux cyclopentadiènes. (0.006ua)

L'interaction entre la partie nucléophile (colorée en jaune) correspondant à une double liaison carbone-carbone du cyclopentadiène avec une zone électrophile (colorée en rouge) de l'autre molécule de cyclopentadiène est représentée par un trait vert sur le schéma 4.19. Cette

interaction, aura tendance à stabiliser l'état de transition conduisant à l'intermédiaire *endo*. Cette interaction stabilisante ne peut être remarquée qu'en utilisant l'approche du descripteur dual. C'est pourquoi cette analyse est la seule qui permette de comprendre d'un point de vue local la stéréochimie à l'aide de la DFT conceptuelle.

6. Régiosélectivité de la substitution électrophile aromatique. (SEA)

La substitution électrophile aromatique est une réaction hautement régio sélective³¹. Pour un cycle aromatique monosubstitué, selon le caractère donneur ou accepteur électronique du substituant, le produit de la SEA sera orienté en ortho, méta ou para par rapport au substituant. Pour tester les capacités prédictives du descripteur $\Delta f(r)$ sur la SEA les molécules choisies sont le phénol, l'aniline, le benzaldéhyde, et le cyanobenzène dont la réactivité et l'orientation sont parfaitement connues. Les groupement OH et NH₂ sont donneurs mésomères et vont donc activer SEA et orienter le substituant en position ortho et para³². D'un autre côté, les groupements CHO et CN, sont électro-attracteurs et ainsi désactivent la SAE et l'orientent en position méta³³.

La figure 4.20 représente la carte des positions électrophiles et nucléophiles définies par le descripteur dual. Il est intéressant de noter au préalable que les valeurs du descripteur dual sur les hydrogènes sont quasi nulles ce qui indique bien la faible réactivité de ceux-ci dans ce type de composés, alors que des valeurs différentes de zéro se développent sur les carbones sp². A la fois pour le phénol et l'aniline, les régions activées pour la substitution électrophile aromatique ($\Delta f(r) < 0$, colorées en jaune) sont les positions ipso, ortho et para. Dans les deux molécules, les positions méta, avec des valeurs négatives de $\Delta f(r)$, sont activées vis-à-vis de substitutions nucléophiles. Pour le cyanobenzène et le benzaldéhyde, les résultats sont contraires, les positions ortho et para sont colorées en rouge ($\Delta f(r) > 0$), c'est-à-

dire réactives vis-à-vis de substitutions nucléophiles, tandis que les positions méta sont activées par rapport à la SEA avec des valeurs négatives du descripteur dual. En résumé, concernant la substitution électrophile aromatique, le descripteur dual indique que ce sont les positions ipso, ortho et para qui sont actives pour le phénol et l'aniline, tandis que pour le benzaldéhyde et cyanobenzène, ce sont les positions méta qui le sont. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Le descripteur à l'avantage dans ce cas de présenter l'ensemble de la réactivité de la molécule vis-à-vis des attaques électrophiles et nucléophiles.

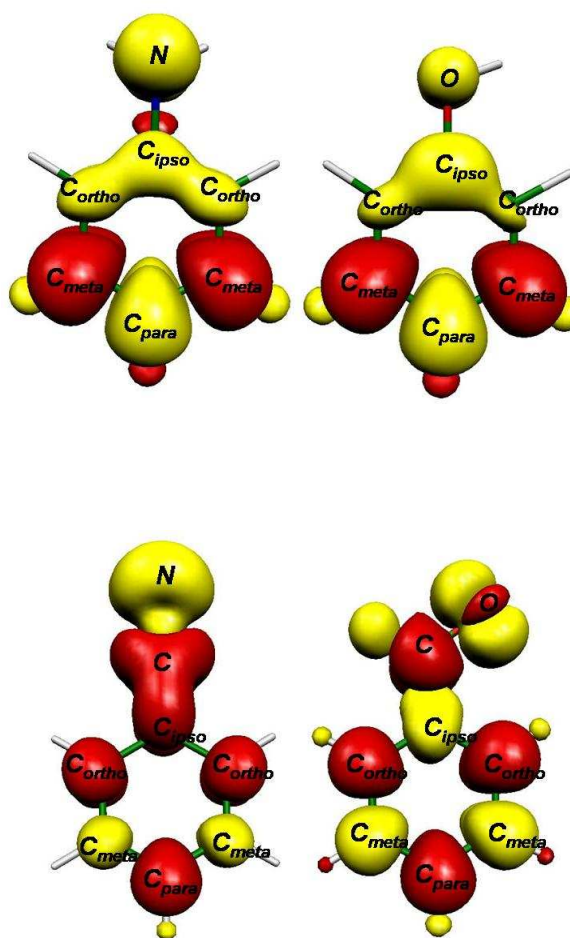


Figure 4.20 : Cartes d'isodensités du descripteur dual pour le phénol, l'aniline, le cyanobenzène, le benzaldéhyde. (0.006ua)

7. Réactivité des composés carbonyles.

La réactivité des aldéhydes et des cétones est très bien connue. Les nucléophiles ont tendance à réagir sur le carbone du carbonyle, tandis que les bases arrachent un hydrogène lié sur le carbone en alpha du carbonyle pour former un énolate stabilisé par résonance³⁴. La figure 4.21 résume ces possibilités.

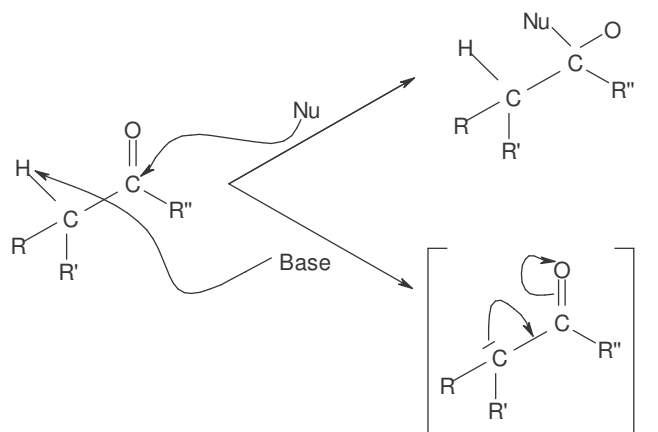


Figure 4.21 : Réactivité des cétones et des aldéhydes.

Il est possible d'expliquer l'attaque sur le carbone du carbonyle par la théorie des orbitales frontières en analysant la forme de la BV du composé. Il s'agit en effet d'une orbitale π^* dont la décomposition en orbitales atomiques montre que la contribution principale est celle de l'orbitale p_z du carbone, comme indiqué sur la figure 4.22.

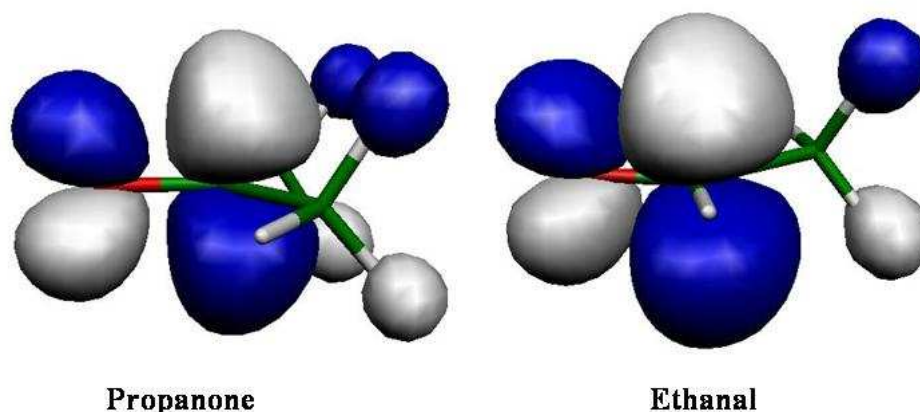


Figure 4.22 : Orbitale π^* de la propanone et de l'éthanal (HF/6-311g** iso= 0.01ua)

La figure 4.23 représente les cartes d'isodensité du descripteur dual pour la propanone et l'éthanal. Sur cette figure, il peut être observé que c'est le carbone du groupement carbonyle qui est l'atome le plus électrophile. Dans une moindre mesure, les atomes d'hydrogène liés au carbone en alpha du carbonyle sont aussi sujet à des attaques de nucléophiles comme par exemple des bases. D'un autre côté l'atome d'oxygène est défini comme nucléophile, c'est-à-dire sujet à des attaques d'électrophiles, comme par exemple la complexation par des cations métalliques

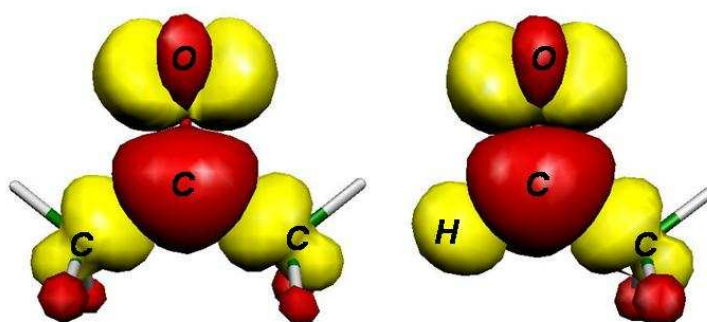


Figure 4.23 : Carte d'iso densité du descripteur dual de la propanone et de l'éthanal.
(0.006ua)

Afin de pouvoir comparer les résultats sur différentes molécules, il est nécessaire d'introduire une variable qui décrit la réactivité de la molécule. C'est ainsi que l'équivalent de la mollesse locale pour le descripteur dual a été introduit. Cet indice est mathématiquement défini par la relation :

$$\Delta s(\mathbf{r}) = s^+(\mathbf{r}) - s^-(\mathbf{r}) = S\Delta f(\mathbf{r})$$

Ce descripteur a été condensé en utilisant l'analyse de population de Mulliken, les résultats sont présentés dans le tableau 4.1. Il peut être observé que pour chaque cétone et aldéhyde, le carbone du carbonyle est bien l'atome le plus électrophile, tandis que l'oxygène est défini comme l'atome le plus nucléophile. Les deux dernières molécules de ce tableau ont la particularité d'être α - β conjuguées. Elles peuvent donc subir une attaque dite 1-2, c'est à dire sur le carbone et sur l'oxygène du carbonyle, ou bien une attaque 1-4, ou attaque dite conjuguée, dans laquelle le carbone β et l'oxygène sont les atomes cibles³⁵. Cette deuxième possibilité d'attaque est bien prise en compte par le descripteur dual qui attribue une valeur positive de même amplitude sur le carbone du carbonyle et le carbone β .

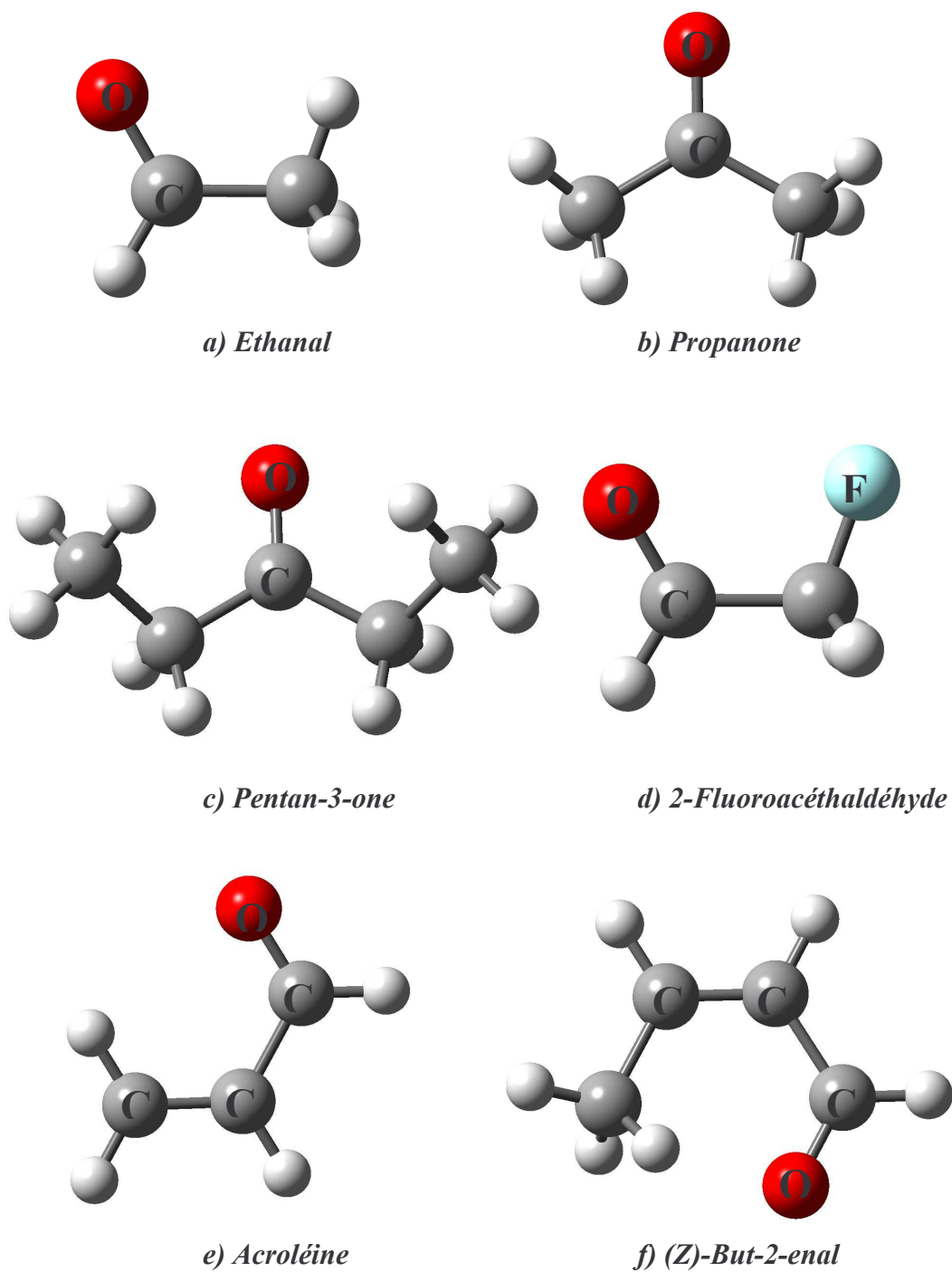


Figure 4.24 : Numérotation des atomes des composés carbonyles.

Molécule		s_k^+	s_k^-	$\Delta s_k = (s_k^+ - s_k^-)$
a) CH ₃ CHO	C	0.9832	0.1468	0.8364
	O	0.5284	1.0739	-0.5455
b) CH ₃ COCH ₃	C	0.7505	0.0882	0.6623
	O	0.5167	1.0573	-0.5406
c) C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	C	0.6792	0.0925	0.5867
	O	0.5209	1.0719	-0.5510
d) CH ₂ FCHO	C	0.9557	0.2254	0.7303
	O	0.5546	1.0765	-0.5219
e) CH ₂ =CHCHO	C _β	0.7699	0.4427	0.3272
	C	0.4194	0.1647	0.2547
	O	0.4793	1.1759	-0.6966
f) CH ₃ CH=CHCHO	C _β	0.5871	0.3806	0.2065
	C	0.4405	0.1260	0.3145
	O	0.4718	1.1758	-0.7040

Table 4.1: Mollesse locale ($s_k^+ = f_k^+ S$, $s_k^- = f_k^- S$) et $\Delta s_k = S \Delta f_k$
d'une série de composés carbonyles.

Il est communément admis que lorsque le nucléophile est « mou » c'est cette attaque conjuguée qui est prédominante. Il faudrait donc que le descripteur dual attribue une valeur supérieure au carbone β . Ce qui n'est pas le cas pour la dernière molécule. Une étude détaillée de l'influence de la méthode de calcul et de l'analyse des populations sur les valeurs de l'indice dual s'avère nécessaire à sa complète caractérisation.

Comme dans le cas de la réaction de Diels Alder, la stéréosélectivité de l'attaque d'un nucléophile peut être étudiée à l'aide du descripteur dual. Il est admis, depuis les années 1970 que la trajectoire de l'attaque de nucléophiles sur le carbone du carbonyle n'est pas perpendiculaire au plan moléculaire³⁶ mais plutôt dans une orientation de l'ordre de 107° .

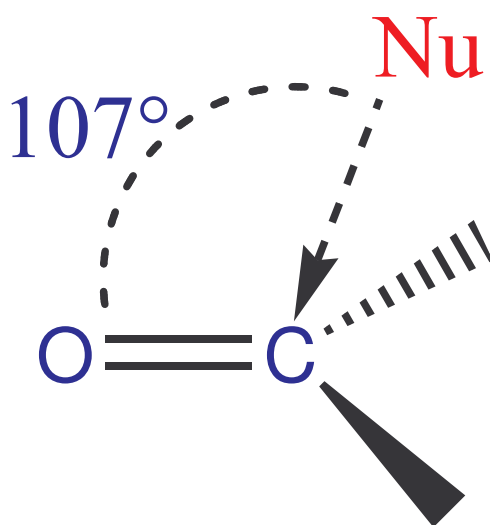


Figure 4.25 : trajectoire d'attaque dite de Dunitz et Burgi.

Cette trajectoire a été expliquée par Anh et al^{37,38} en étudiant les interactions entre l'orbitale la plus haute occupée du nucléophile (HO) et la plus basse vacante (BV) du carbonyle, c'est-à-dire la $\pi^*(C-O)$. L'interaction en phase de la HO du nucléophile avec la pz du carbone du carbonyle s'accompagne d'une interaction en opposition de phase de la HO du

nucléophile avec l'oxygène du carbonyle. Afin de maximiser les interactions en phase et minimiser les interactions en opposition de phase, l'angle d'attaque devient légèrement obtus. Ces interactions en phase et opposition de phase ne peuvent pas être analysées à l'aide des fonctions de Fukui. En effet, si l'on considère les fonctions de Fukui $f^+(r)$ et $f^-(r)$ comme étant en première approximation la densité électronique de la BV et HO, l'information relative à la phase de la fonction d'onde est perdue. L'utilisation du descripteur dual permet de recouvrer ces informations en analysant les interactions stabilisantes en zones électrophiles et nucléophiles et déstabilisantes en zones de même philicité. Ainsi, en considérant les interactions entre l'éthanamine et l'acétone, l'optimisation des interactions conduit à ouvrir l'angle d'attaque comme cela est représenté en figure 4.26.

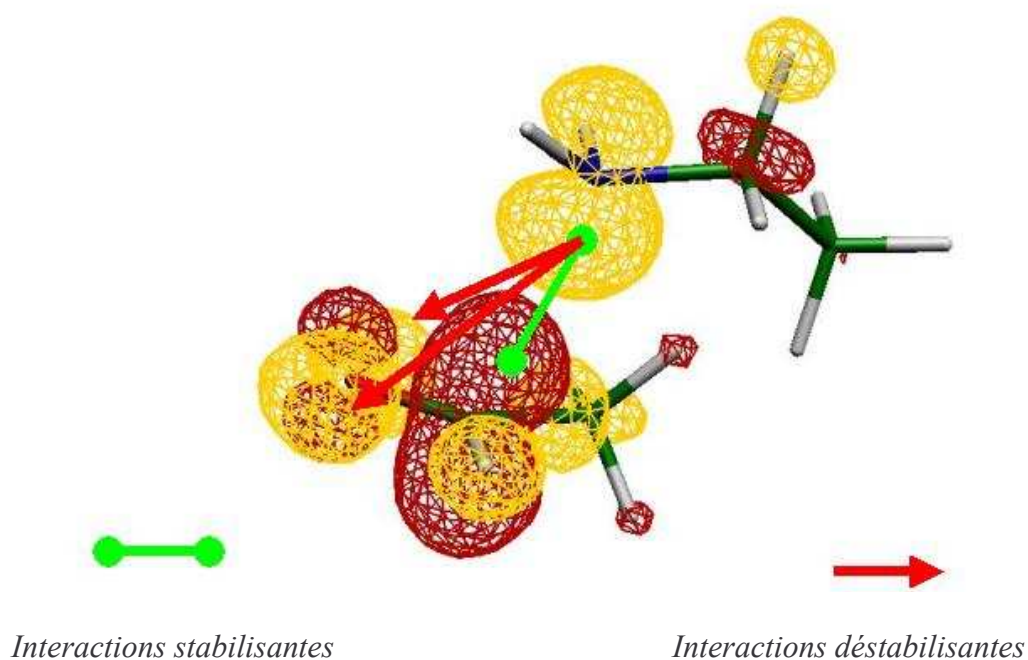


Figure 4.26 : Interaction entre descripteur dual de l'éthanamine et l'éthanal. (0.006ua)

Ainsi, la sélectivité des composés carbonyles conjugués ou non conjugués peut être discutée en termes d'amplitude des valeurs du descripteur dual condensées. D'un autre côté, l'angle d'attaque peut être retrouvée en optimisant les interactions entre descripteur dual des deux composés. Aucune explication n'était jusqu'alors proposée de cet angle d'attaque par les fonctions de Fukui. En effet, les interactions en phase et en opposition de phase de la fonction d'onde n'avaient pas trouvé de traduction en DFT conceptuelle. Ainsi cette trajectoire d'attaque permet d'illustrer l'un des avantages de l'approche par le descripteur dual, dans laquelle les interactions stabilisantes et déstabilisantes ont des équivalents en termes de rencontres entre zones de philicité opposées ou semblables.

8. Réactivité des énolates.

Différentes réactions des cétones et aldéhydes sont initiées par la formation d'un énolate, issus de l'abstraction d'un hydrogène du carbone situé en α du groupe carbonyle, comme par exemple la réaction haloforme³⁹ ou la condensation aldolique⁴⁰. Une fois formés, ces énolates réagissent avec des électrophiles pour former le produit de la réaction. Deux sites sont principalement réactifs vis-à-vis des électrophiles, ce sont l'atome d'oxygène et le carbone α . Il semble qu'en phase gazeuse, l'oxygène soit le plus attaqué, tandis qu'en phase condensée, c'est le carbone qui soit la cible des attaques. La figure 4.27 représente le descripteur dual pour le plus simple des énolate, l'anion méthyléthanolate.

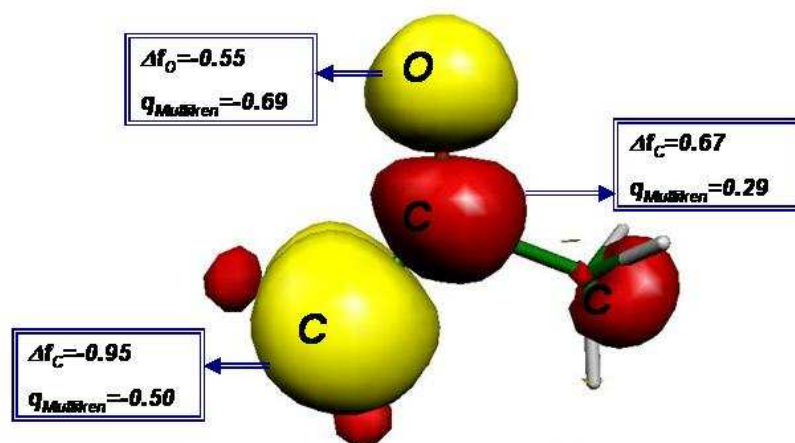


Figure 4.27 : carte d'isodensité du descripteur dual pour l'anion méthyléthanolate.(0.006ua)

Sur cette figure, les valeurs condensées par l'analyse de population de Mulliken du descripteur dual et la charge des différents sites atomique sont aussi représentées. Il apparaît que les zones d'attaques des électrophiles sont bien le carbone α et l'oxygène quelque soit le descripteur utilisé (charge atomique ou descripteur dual). En revanche, la valeur de ces deux descripteurs permet d'expliquer l'attaque préférentielle de l'oxygène en phase gazeuse et celle du carbone en phase condensée. En effet, en phase gazeuse, les forces électrostatiques sont importantes, et c'est ainsi la charge atomique qui est le descripteur local qui décrivant les interactions principales. En phase condensée, selon la constante diélectrique du milieu ces forces électrostatiques peuvent être divisées jusqu'à 80 (cas de l'eau). Par conséquent, la réaction ne peut pas être sous contrôle de charge, elle est sous contrôle frontalier.

Le descripteur à prendre en considération est donc $\Delta f(r)$ qui attribue une valeur plus importante au carbone α .

9. Conclusion.

Dans ce chapitre, le descripteur dual $\Delta f(\mathbf{r})$ qui permet de caractériser le comportement chimique des différentes régions topologiques à l'intérieur d'une molécule a été utilisé pour étudier la réactivité et la sélectivité de réactions classiques en chimie organique. Il a été montré que le caractère électrophile ou nucléophile des différentes régions moléculaires peut être correctement décrit par le signe du descripteur dual.

L'application d'un critère de rencontre entre zones de philicité opposée permet de prédire la régio et la stéréosélectivité des réactions organiques étudiées. Le taux d'échec est nul pour les réactions étudiées, il est néanmoins dépendant de la méthode de calcul, de l'analyse de population étudiée, et de l'influence des interactions stériques entre réactants. Il est important de mentionner que contrairement à la théorie des orbitales frontières où le caractère électrophile ou nucléophile de chaque réactif doit être déterminé à priori avant de pouvoir réaliser l'analyse, le descripteur dual se passe de cette classification. Seul le critère de rencontre entre zone de électrophile d'une molécule avec les zones nucléophiles de l'autre molécule est utilisé. Cette approche unifie l'idée intuitive de recouvrement des fonctions de Fukui et le principe de dureté maximum. C'est pourquoi toutes ces considérations amènent à penser que le processus de sélectivité en chimie peut être une manifestation du principe de dureté maximum. Enfin, il est rassurant de constater que la sélectivité peut être rationaliser à l'aide d'une observable quantique, la densité électronique, et cela confirme qu'il est possible d'étudier tous ces processus sans avoir besoin d'utiliser le concept d'orbitales moléculaires.

Références.

- ¹ Konovalov, A. I. *Russ. Chem. Rev.* **1983**, 52, 1064
- ² Taylor, R. in : *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, New York, **1990**
- ³ Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, H. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1433
- ⁴ Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereoselection* **1970**, Springer, Berlin
- ⁵ Anh, N. T. *Introduction à la chimie moléculaire* **1994**, X Polytechnique Ellipses, Paris
- ⁶ Pearson, R. G. *Chemical Hardness : Application from Molecules to Solids*, Wiley, New York **1997**
- ⁷ Ho, T. *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, New York **1977**
- ⁸ Leonard, J. E.; Hammond, G. S.; Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc* **1975**, 97, 5052
- ⁹ Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, **1989**, Oxford University Press, New York, Clarendon,
- ¹⁰ Burgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *Tetrahedron* **1974**, 30, 1563
- ¹¹ Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 342
- ¹² Ayers, P. *Notes de recherches non publiées*
- ¹³ Ayers, P. W.; Morell, C.; De Proft, F.; Geerlings, P. *Angewandte Chemie* **2006**, Soumis.
- ¹⁴ Padmanabhan, J.; Parthasarathi, R.; Subramanian, V.; Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2739
- ¹⁵ Roy, D. R. ; Subramanian, V. ; Chattaraj, P.K. *Los Ala. Nat. Lab., Preprint Archive, Chem. Phys.* **2005** , *ArXiv : cond-mat/0511441*
- ¹⁶ Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M.

- Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- ¹⁷ Galvan, M.; Gazquez, J. L.; Vela, A. *J. Chem. Phys.* **1986**, 64, 2337
- ¹⁸ Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833
- ¹⁹ Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, **1990** Oxford Univ. Press, Oxford,
- ²⁰ Markovnikov, V. *Ann.* **1870**, 153, 228
- ²¹ Markovnikov, V. *Comptes rendus* **1875**, 82, 728
- ²² Anh, N.T. *Orbitales frontières. Manuel pratique*, **1995**, InterEditions p85
- ²³ Pelter, A.; Smith, K.; Brown, H. C. *Boranes Reagents* Academic Press; New York. **1988**
- ²⁴ Brown, H. C.; Zweifel, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2544
- ²⁵ Brown, H. C.; Vara Prasad, J. V. N.; Zee, S. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 439
- Brown H. C.; Sharp, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5851
- ²⁶ Wasserman A. *Diels-Alder Reactions*, Elsevier, New York, **1965**
- ²⁷ Par exemple Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry 2 vols.*, Plenum, New York, 3rd Ed., **1990**
- ²⁸ Pradère, J. P.; N'Guessan, Y. T.; Quiniou, H.; Tonnard, F.; *Tetrahedron*, **1975**, 31, 3059
- ²⁹ March, J. ; *Advanced Organic Chemistry 4th Ed*, Wiley Interscience, New York, **1992**
- ³⁰ Balwin J. E.; Reddy, V. P. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5264

- ³¹ Holman, R. W.; Gross, M. L. *J. Am. Chem. Soc* **1989**, 111, 3560
- ³² Tarbell, D. S.; Herz A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4657
- ³³ Gastaminza, A.; Modro, T. A.; Ridd, J. H.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 534
- ³⁴ d'Angelo, J. *Tetrahedron* **1976**, 32, 2979
- ³⁵ Negishi, E. *Organometallics in Organic Chemistry*, Vol 1, Wiley, New York, **1980**
- ³⁶ Burgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1956.
- ³⁷ Anh, N. T.; Eisenstein, O. *New journal of Chemistry* **1977**, 1, 61
- ³⁸ Anh; N. T. *Top. Curr. Chem* **1980**, 88, 145.
- ³⁹ Chakrabartty, S. K. *Oxidation in Organic Chemistry*, pt. C; Academic Press, New York, **1978**, p343
- ⁴⁰ Nielsen, A. T.; Houlihan, W. J. *Org. React.* **1968**, 16, 1

*Quand la théorie et l'expérience sont d'accord, il est temps d'être
particulièrement méfiant.*

Bohr

Conclusion et perspectives

Les lois physiques qui régissent le fonctionnement du monde microscopique sont très différentes de celles du monde macroscopique. Avec l'augmentation de la puissance de l'informatique, les calculs des propriétés électroniques des systèmes chimiques sont de plus en plus précis, et la connaissance des mécanismes des réactions chimiques de plus en plus fine. Parallèlement, les chimistes n'ont jamais eu autant besoin de développer des concepts qui permettent de comprendre et d'unifier tous ces résultats. Le résumé de cette position est donnée par Mulliken : « Plus les calculs deviennent précis, plus les concepts tendent à disparaître ». C'est dans ce contexte que la théorie des orbitales frontières, la théorie HSAB, et finalement la DFT conceptuelle ont émergées et se sont développées. Le cadre conceptuel de la DFT est le plus récent, et reste l'un des plus prometteurs. La plupart des indices de réactivité ont naturellement trouvé leur place dans cette théorie. Les définitions mathématiques précises de l'électronégativité, de la dureté ont été de réels succès de cette théorie. Les fonctions de Fukui, comme généralisation de la théorie des orbitales frontières, ont détaché les processus de sélectivité du concept d'orbitales moléculaires. Des intuitions comme le principe d'égalisation des électronégativités ont été confirmés. Et finalement, de nouveaux principes, comme le principe de dureté maximum, ont été définis et démontrés. La réactivité chimique peut maintenant être décrite en termes thermodynamiques, où un point de vue global et un point de vue local se complètent.

Le descripteur dual est l'un des éléments de cette théorie. D'un point de vue théorique, il relie les fonctions de Fukui, le principe de dureté maximum et la contribution covalente à l'énergie d'interaction. A partir du signe et d'amplitude du descripteur dual, le caractère

électrophile ou nucléophile d'un site moléculaire est totalement caractérisé. Les zones positives désignent les sites électrophiles, tandis que les zones négatives sont nucléophiles. Sa relation avec le principe de dureté maximum permet de penser que le PMH et le concept de sélectivité sont intimement liés. Sa caractérisation complète montre qu'il peut être un outil efficace dans l'arsenal du chimiste théoricien. Son application facile et peu coûteuse, peut être intéressante pour la prédiction des mécanismes pour le chimiste expérimentateur. Il montre de réelles dispositions pour l'étude de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité. Les règles d'additions sur les doubles liaisons carbone-carbone sont retrouvées. (Règle de Markovnikov généralisée). Le régioisomère principal des réactions de Diels-Alder est prédit quelque soit le caractère des substituants qui sont greffés sur le diène ou sur le diénophile. Dans le cadre des attaques sur des composés aromatiques, les positions qui sont activées vis-à-vis des substitutions électrophiles ou nucléophiles sont clairement désignées. L'ensemble des sites moléculaires actifs des composés carbonylés et de leurs dérivés, les énolates, est caractérisé. En ce qui concerne la stéréosélectivité, le descripteur permet de revisiter le mécanisme de l'attaque de Dunitz et Burgi, et de proposer une explication alternative à celle de la théorie des orbitales frontières. Il permet de prédire la formation préférentielle des stéréoisomères endo lors des réactions d'électrocyclisation. Tous ces succès en font un indicateur fiable pour l'étude des réactions organiques.

Cependant, l'étude de ce descripteur n'est pas achevée. D'un point de vue théorique, l'obtention d'expressions analytiques des fonctions de Fukui et/ou du descripteur dual seraient des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes de sélectivité des réactions chimiques. D'un point de vue de son application, de nombreuses voies de recherches sont envisageables. Un autre exemple important est l'étude des systèmes à couche électronique ouverte qui n'a pas été entamée. Son efficacité sur la sélectivité des radicaux n'a

donc pas été testée. Les réactions de la chimie inorganique n'ont pas été abordées. Enfin, son utilisation dans la recherche de la trajectoire d'approche des réactifs pourrait s'avérer efficace.

Dans une perspective plus large, les axes de recherches en chimie théorique sont nombreux et variés. A l'évidence, la recherche de nouvelles méthodes calculatoires est nécessaire pour améliorer l'efficacité des études quantiques, en particulier sur les systèmes biochimiques étendus comme l'ADN. Néanmoins, pour guider ces recherches, les chimistes ont besoin d'améliorer leurs conceptions générales de la réactivité. Dans cette perspective, la recherche théorique ne doit pas négliger les méthodes qualitatives, moins efficaces sur des réactions particulières, mais dont les résultats sont plus généraux. Il existe de nombreuses voies inexplorées dans ce domaine. Parmi tous ces axes, la connexion entre l'analyse de population de Bader (AIM), la fonction de Localisation Electronique (ELF), et les concepts DFT permettrait une unification sans précédent de tous les concepts chimiques.

Enfin, si l'on reprend les conceptions philosophiques de Thomas S. Kuhn, c'est de l'explosion du paradigme dans lequel le chimiste théoricien du XXI^{ème} travaille que les prochaines avancées majeures sur le sujet se produiront.

Summary :

The prediction of the reactivity and the selectivity of a chemical process is critical. Conceptual Density Functional Theory (Conceptual DFT) is the theoretical framework in which all the global and local indexes aiming to describe the chemical reactivity have been rationalized. The description of a chemical process in terms of derivatives of the electronic energy with respect of either the number of electron (N) or the external potential $[v(r)]$, provides a definition of each index. In this work a new dual descriptor $\Delta f(r)$ that characterizes the variations of the absolute hardness when the external potential changes have been proposed. It has been regarded through three different theoretical points of view: its relations with the Fukui functions; its links with the covalent interaction energy; and finally its compliance with the Principle of Maximum Hardness. It appears from the three studies that the sign of the descriptor is able to characterize the electrophilic/nucleophilic behavior of a molecular site. Finally, the descriptor has been tested through of some classical organic reactions. All the predictions are in agreement with the experimental results.

Résumé :

La prédiction de la réactivité et de la sélectivité d'un processus chimique est cruciale. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique conceptuelle est le cadre théorique dans lequel tous les indices locaux et globaux qui décrivent la réactivité chimique ont été rationalisés. La description d'un processus chimique en terme de dérivées de l'énergie électronique par rapport au nombre d'électrons, ou au potentiel externe fournit une définition à chaque descripteur. Dans ce travail, un nouveau descripteur dual $\Delta f(r)$ qui caractérise les variations de la dureté lorsque le potentiel externe est modifié, est défini. Il a été étudié à travers trois différentes théories : ses relations avec les fonctions de Fukui, ses relations avec la contribution covalente à l'énergie d'interaction et sa relation avec le principe de dureté maximum. Il apparaît dans les trois cas que le signe du descripteur permet de caractériser le comportement électrophile ou nucléophile d'un site moléculaire. Ce descripteur a finalement été testé à l'aide de différentes réactions classiques en chimie organique. Toutes ses prédictions sont en accord avec les résultats expérimentaux.